مدخل إلى

ميكانيكيات التفاعلات العضوية

عنـوان الكتاب: مدخل إلى ميكانيكيات التفاعلات العضوية

تـأليـــــــــــــــف: د.الصديق عبدالـلـه عبيد ، د.علي محمد الصل

رقم الإيداع:**2009/785**

الترقيم الدولي: **ISBN: 978-9959-55-062- 0**



الطبعة الأولى

2010

الناشر

المجموعة العربية للتدريب والنشر



8 أ شارع أحمد فخري - مدينة نصر - القاهرة - مصر

تليفاكس: ٢٢٧٥٩٩٤٥ - ٢٢٧٣٩١١٠ (٠٠٢٠٢)

الموقع الإلكتروني: www.arabgroup.net.eg

E-mail: elarabgroup@yahoo.com

info@arabgroup.net.eg

مدخل إلى ميكانيكيات التفاعلات العضوية

إعداد وتأليف

د. الصديق عبد الـلـه عبيد   د. على محمد الصــل

المحتويات

المقدمة

جاءت فكرة إعداد هذا الكتاب نتاجا لنقص المراجع في هذا الموضوع (**ميكانيكيات التفاعلات العضوية**)، وللعلم فإن هذا الكتاب يغطي تقريبا كل المواضيع التي تقع تحت هذا العنوان، والتي تدرس عادة في المراحل الأخيرة من الدراسة الجامعية، كذلك يغطى الجزء الأكبر من المواضيع ذات العلاقة بميكانيكيات التفاعلات العضوية والتي تدرس في مرحلة الدراسات العليا، وهذا لا يمنع الاستفادة منه لطلاب المراحل الأولى من الدراسات الجامعية، وكل الباحثين في مجال الكيمياء العضوية بشكل خاص، وفى مجال الكيمياء بشكل عام.

بدأنا هذا الكتاب بفصل يتضمن الأسس العامة أو ما أسميناه بالمفاهيم الأساسية، وهذا الفصل يشمل المواضيع الهامة ذات العلاقة بخواص الجزيئات العضوية، مثل التهجين والأشكال الفراغية للجزيئات، والقطبية، والتي لا يمكن بدونها فهم واستيعاب تفاعلات وميكانيكيات التفاعلات العضوية.

يتضمن الفصل الثاني دراسة وتوضيح جانب مهم وجوهري في هذا النوع من الدراسات، ألا وهو علاقة التركيب بالفعالية، وبفهم هذا الموضوع والموضوع السابق له والمتضمن للأسس العامة، يمكن استيعاب كل الخطوات والتفاصيل الوارد شرحها في الميكانيكيات خلال الفصول القادمة من هذا الكتاب.

تتضمن باقي الفصول تقسيما منطقيا لتفاعلات المركبات العضوية، وفى الغالب فإن هذا التقسيم مبنى على نوع التفاعل وبالتالي على نوع الميكانيكية، كذلك أرفقت دراسة هذه التفاعلات بأمثلة توضيحية يستطيع من خلالها القارئ استيعاب التفاعل والميكانيكية المدروسة، أيضا ومن ناحية أخرى تم ربط هذه التفاعلات كلما أمكن بالجانب العملي والتطبيقي، وذلك لتحقيق أقصى فائدة ممكنة.

أما من ناحية الأسلوب الكتابي فقد حاولنا أن يكون مبسطا ومفهوما، وربما يحس القارئ بالإسهاب في بعض المواضيع، وهذا يكون مقصودا في بعض الأحيان، وذلك للوصول إلى أكبر قدر من الإيضاح، خاصة أن ميكانيكيات التفاعلات تستعدي في الغالب الشرح المفصل لدقائق الأمور، كذلك ومن جهة أخرى حاولنا استخدام أو إيراد أكثر من مصطلح لنفس المفهوم، وذلك حتى تكون الفائدة أشمل واعم، فمثلا نلاحظ استخدام مصطلح النزع في مواضع والحذف في مواضع أخرى، رغم أن لهما نفس المعني، ومن هنا يستطيع القارئ معرفة أن للحذف والنزع معنى واحد، وهذه معلومة يجب معرفتها في حد ذاتها للمتخصص، أيضا تم إيراد المعاني الأجنبية لكل المصطلحات الواردة في هذا الكتاب، وقد حاولنا هنا استخدام المصطلحات المعربة الأكثر شيوعا، كذلك وفى حالة وجود أكثر من تعريب للمصطلح، فقد تم التعرض لها بطريقة تجعل القارئ يدرك أن هذه المصطلحات ذات معنى واحد.

وما التوفيق إلا من عند اللـه

المؤلفون

الفصل الأول

مفاهيم أساسية

ويتضمن هذا الفصل:

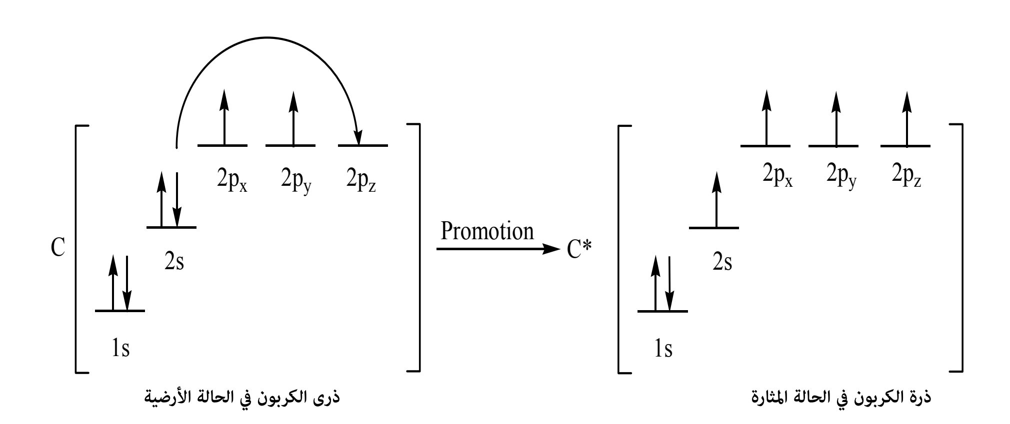
١-١ التركيب الإلكتروني لذرة الكربون

Electron Configuration of Carbon atom

من المعروف أن الخواص الكيميائية للعنصر تعتمد على التركيب الإلكتروني للمدار الأخير للعنصر، وبالنظر إلى الكربون نجد أنه يحتوي على أربعة إلكترونات في مداره الأخير اثنان منها في المدار 2S ، واثنان موجود كل منهما بشكل منفرد في المدار 2P ، وعليه يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون كالآتي $1S^2$ $.2S^2$ $2P^2$

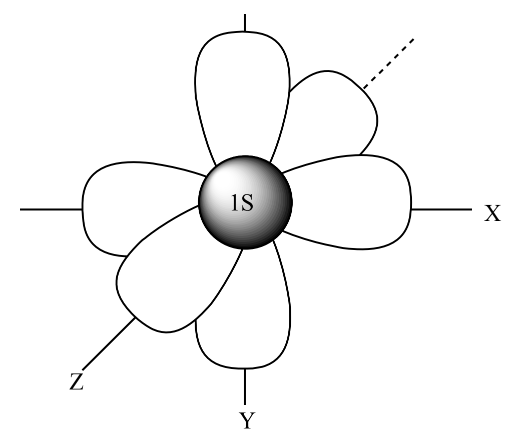
ومن هنا يمكن توقع أن يكون الكربون عنصرا ثنائي التكافؤ (Divalent element) وذلك لوجود إلكترونيــن فقط بشكل منفرد (Unpaired electrons) متواجدة في المدار $2P_x$ و $2P_y$.

وقد أمكن تفسير التكافؤ الرباعي لذرة الكربون والذي تتواجد به في كل المركبات العضوية تقريبا اعتمادا على عملية انتقال أو ترقية إلكترون (Promotion of electron) من المدار 2S إلى المدار 2P الخالي من الإلكترونات وبالتالي يتوافر عدد أربع إلكترونات مفردة قابلة لتكوين روابط، وللعلم فإن الطاقة اللازمة لعملية الترقية هذه تستمد من الاستقرار الزائد للمادة، أو الجزيئة الجديدة المتكونة، وتعرف هذه الطاقة بطاقة التهيج (Excitation energy) وهي تساوي ٩٦ كيلوسعر/مول بالنسبة لذرة الكربون، وبالتالي ومما سبق يتضح أن لذرة الكربون في الحالة المثارة (Excited state) أربع إلكترونات مفردة متواجدة في ثلاث مدارات 2P ومدار 2S، هذه الإلكترونات الأربعة قابلة للارتباط بأربع ذرات أخرى سواء كانت كربون أو غيرها، ويمكن توضيح ذلك كما بالشكل (١-١):

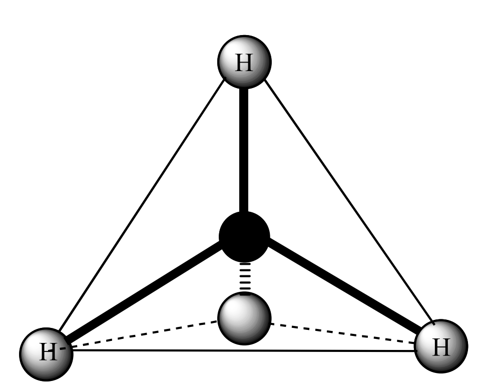


الشكل (١-١) يوضح عملية الإثارة لذرة الكربون (انتقال إلكترون من مدار 2S إلى 2P)

وإلى هذا الحد يفسر الشرح السابق أن ذرة الكربون في الحالة المثارة يمكنها أن تكون أربع روابط مع أربع ذرات أخرى، إلا أن هذا التفسير يبين أن هذه الروابط الأربعة يجب أن تكون غير متساوية في الطاقة، وذلك لأن المدارات التي تتواجد بها الإلكترونات تختلف عن بعضها، فبعض الإلكترونات متواجدة في المدار S والأخرى متواجدة في المدار P عالي الطاقة، وهذا مخالف للحقائق العملية التي تؤكد أن الروابط الأربعة حول ذرة الكربون في الميثان مثلا متساوية في الطول (1.09°A) ولها نفس الطاقة، كذلك فإن ارتباط ذرة الكربون المثارة مع أربع ذرات هيدروجين يؤدي إلى أن تكون زوايا الروابط مختلفة، فالزاوية بين مدارات P_x، P_y، P_z هي°90 . (أنظر الشكل ٢-١ ، ٣-١) في حين وجد أن الزاوية بين أي رابطتين في جزيئة الميثان تساوي °109.5 .



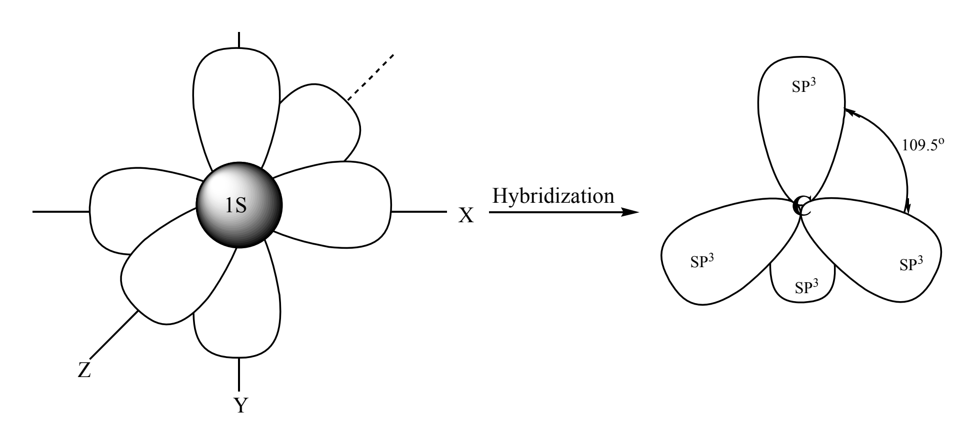
الشكل (٢-١) يوضح المدارات الذرية لذرة الكربون
لاحظ أن الزاوية بين المدارات P تساوى ٩٠°



الشكل (٣-١) يوضح الشكل الفراغي لجزيئة الميثان
لاحظ الزاوية بين أى رابطتين تساوى ١٠٩,٥°

إن الشكل الذي تتواجد عليه هذه الجزيئة هو الهرم رباعي السطوح (Tetrahedral) وإن تواجد الجزيئة على هذه الشكل يؤدي إلى أفضل توزيع لذرات الهيدروجين حول ذرة الكربون في الميثان، مما يؤدي إلى أفضل تداخل بين مدارات ذرات الهيدروجين ومدارات ذرة الكربون، ولكن هذا الوضع لا يمكن الوصول إليه إذا

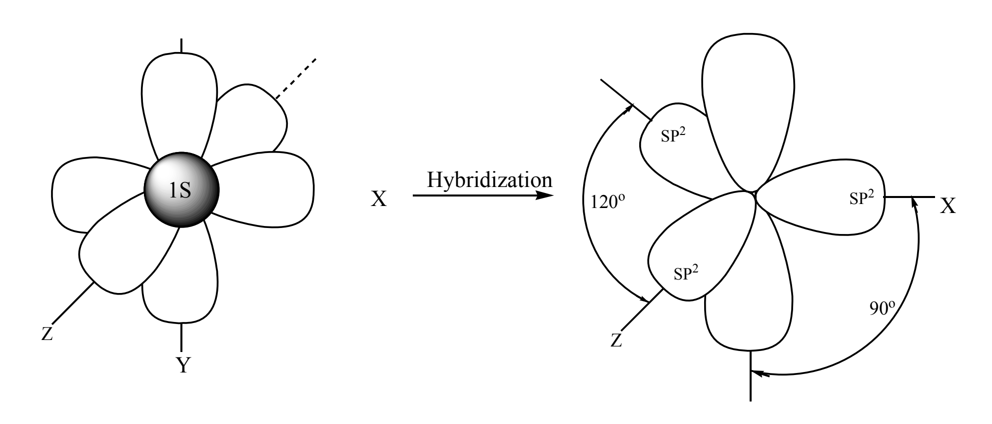
بقيت مدارات ذرة الكربون المثارة في حالتها الذرية، ومن هنا أفترضت عملية تهجين المدارات الذرية (أي خلطها) (Hybridization) للحصول على مدارات مهجنة حسب عدد الروابط في الجزيئة، ففي حالة ذرة الكربون في الميثان (وينطبق ذلك على أي ذرة كربون مشبعة في أي جزيئة أخرى) يتم خلط أو تهجين ثلاث مدارات P مع مدار S للحصول على أربع مدارات من نوع SP^3 ، وتكون هذه المدارات المهجنة متساوية في الطاقة ومتماثلة في الشكل، ويحتوي كل مدار مهجن SP^3 على إلكترون مفرد، وتتوزع الأربع مدارات المهجنة هذه حول ذرة الكربون بشكل متماثل، وتكون الزاوية بين أي منها تساوي 109.5°، وفيما يلي شكل تخطيطي يوضح عملية التهجين (شكل ٤-١).



الشكل (٤-١) يوضح التهجين والترابط في جزيئة الميثان

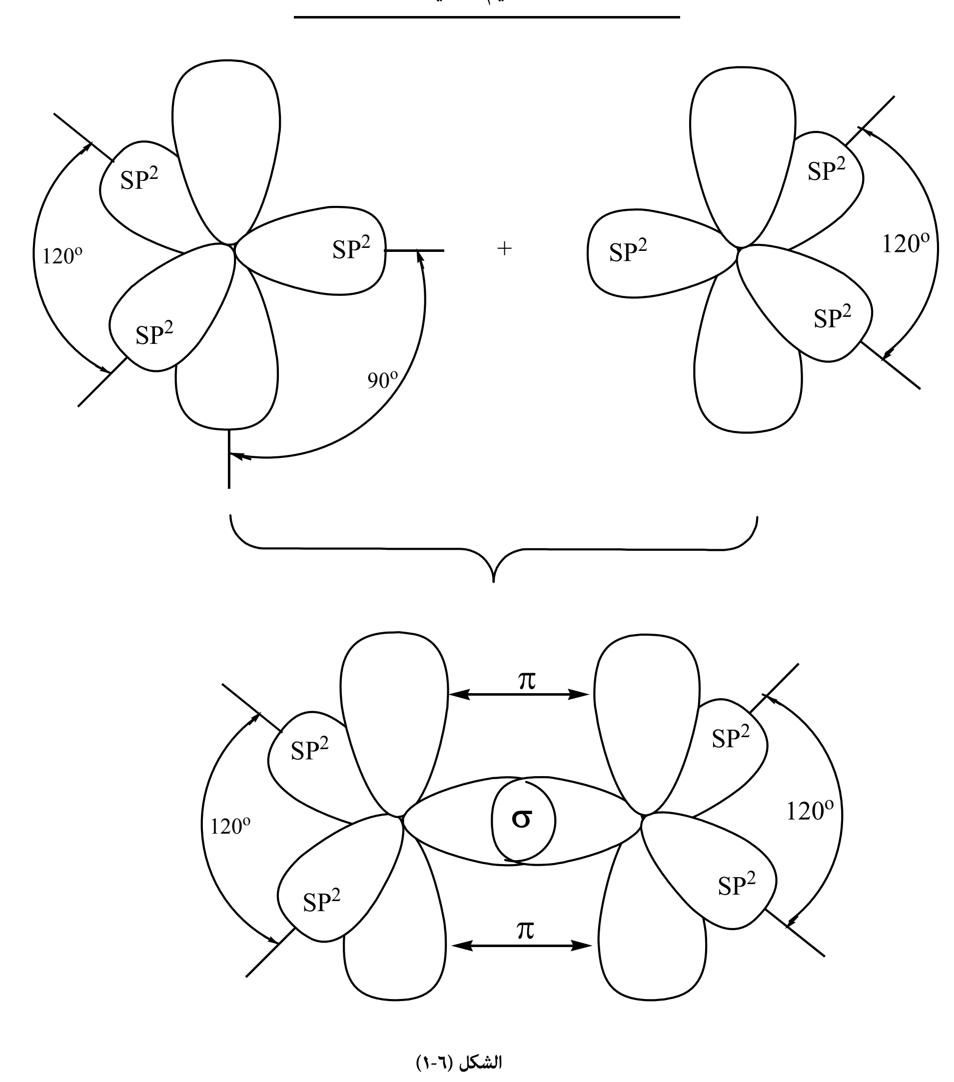
أما عملية التهجين التي تحدث في حالة ذرة الكربون المرتبطة برابطة مزدوجة كما في الألكينات (Alkenes) (C = C)، وذرة الكربون في مجموعة الكربونيل (C=O) وغيرها، والتي تمتلك ذرة الكربون فيها ثلاث روابط فردية من نوع σ، فإنها تتضمن خلط أو تهجين ثلاث مدارات ذرية لتتكون ثلاث مدارات مهجنة من

نوع SP^2 ، لأن المدارات التي تم خلطها هي مدار من نوع S ومداران من نوع P إذا الناتج هو SP^2 والعدد هو٣ ، وهنا تتوزع هذه المدارات المهجنة SP^2 حول ذرة الكربون بشكل مثلث مستوي في الفراغ (Planer triangular)، وتكون الزاوية بين كل منها °120 ، في حين يبقى مدار واحد من نوع P غير داخل في التهجين، وهذا المدار يكون بشكل عمودي على مستوى المدارات المهجنة الثلاثة كما هو موضح في الشكل (٥-١).



الشكل (٥-١) يوضح عملية تحول المدارات الذرية إلى مدارات مهجنة من نوع SP^2

وبأخذ الإيثلين كمثال، فإن تداخل أحد مدارات SP^2 المهجنة لذرة الكربون الأولى مع مدار مهجن SP^2 لذرة الكربون الثانية، يؤدي إلى تكون رابطة من نوع σ في حين أن المدارين الباقيين لكل ذرة كربون يكونان روابط مع ذرات الهيدروجين، أما المدارين P لذرتي الكربون فيتداخلان بشكل متوازي (Parallel) ويكون هنا التداخل أقل من تداخل مدارات SP^2 ليكونا الرابطة π كما هو موضح في الشكل (٦-١).

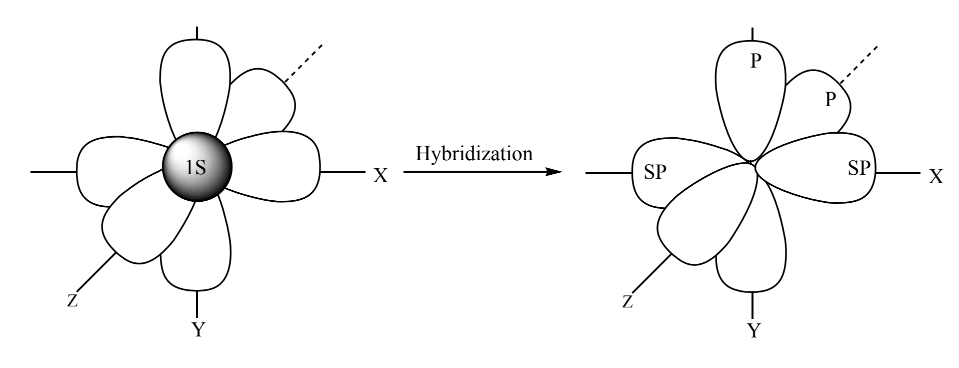


الشكل (٦-١)

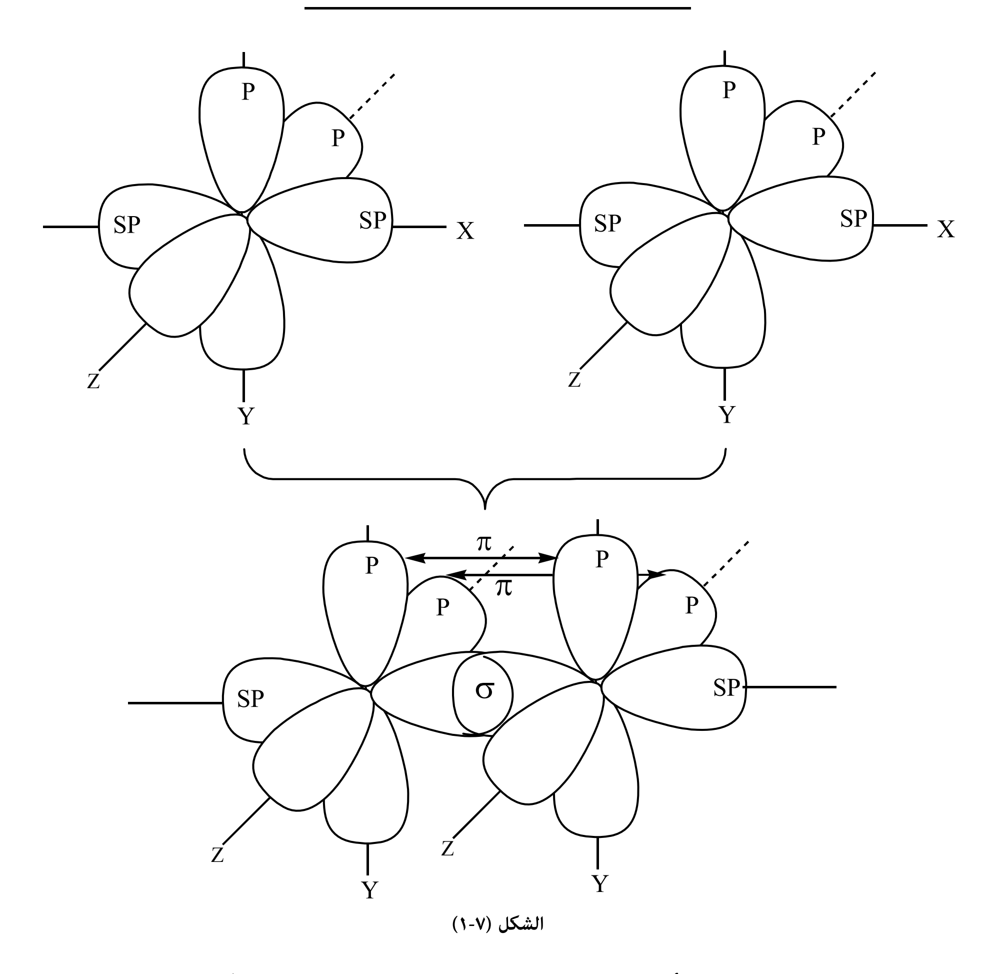
أما في حالة ذرة الكربون ذات الرابطة الثلاثية (Triple Bond) مثلما في الألكاينات (Alkynes)، أو كما في حالة النيتريلات (Nitriles) فتكون ذرة الكربون هنا ذات رابطتين من نوع σ والرابطتين الأخريتين من نوع π ، ولو تفحصنا

جزيئة الأستلين كمثال، لوجدنا أن ذرة الكربون في هذه الجزيئة تحتاج إلى مدارين ذريين (غير مهجنين) لتكوين رابطتين π ، كما أنها تحتاج إلى مدارين مهجنين لتكوين الرابطتين σ ، ويتأتى ذلك عن طريق خلط مدار واحد من نوع S مع مدار واحد من نوع P فنحصل على مدارين مهجنين من نوع SP والزاوية بينهما °180.

إن تداخل المدار SP لذرة الكربون الأولى مع المدار SP لذرة الكربون الثانية يؤدي إلى تكون الرابطة σ في حين أن تداخل مدارات P لذرتي الكربون يؤدي إلى تكون رابطتين من نوع π ، إذا الرابطة بين ذرتي الكربون هي رابطة ثلاثية، أما مداري SP الباقيين لذرتي الكربون فيتداخلان مع مدارات S لذرتي الهيدروجين (أو ذرات أخرى مثل الكربون)، ويمكن توضيح ذلك كما في الشكل (٧-١).



(في الحالة الذرية) (بعد التهجين لتكوين مدارات مهجنة Sp)



الشكل (٧-١)

وإليك مقارنة بسيطة بين أطوال وزوايا الروابط في كلا من الميثان والإيثلين والأستلين.

CH_4: 1.54 Å ، 109.5^o

$H_2C=CH_2$: 1.34 Å ، 120^o

$H-C\equiv C-H$: 180^o ، 1.21 Å ، 1.08 Å

جدول (١): الترابط وتهجين ذرة الكربون في الجزيئات العضوية

عدد الذرات المرتبطة بالذرة المركزية	التهجين	الشكل الهندسي	زوايا الروابط	أنواع الروابط حول الذرات المركزية	أطوال الروابط C–C	موقع الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء	مثال
٤	SP^3	رباعي السطوح Tetrahedral	109.5˚	٤ روابط فردية	$\overset{o}{A}$ 1.54˚	$2800\text{-}3000\ Cm^{-1}$ امتطاط (Stretching)	CH_4
٣	SP^2	مثلثي السطوح Triangular	120˚	٢ روابط فردية ١ رابطة مزدوجة	$\overset{o}{A}$ 1.34˚	$3000\text{-}3100\ Cm^{-1}$ امتطاط (Stretching)	$H_2C=CH_2$
٢	SP	خطي Linear	180˚	١ رابطة ثلاثية ١ رابطة فردية	$\overset{o}{A}$ 1.20˚	$3300\ Cm^{-1}$ امتطاط (Stretching)	$H-C\equiv C-H$

١-٢ القطبية في الجزيئات العضوية Polarity in organic molecules

تعتبر معرفة قطبية الروابط والجزيئات (Polarity of bonds and molecules) من أهم الأسس التي تبنى عليها ميكانيكيات التفاعلات، وتؤدي معرفة قطبية الروابط في جزيئة ما إلى معرفة قطبية هذه الجزيئة بشكل عام، ويمكن وصف الجزيئة بأنها جزيئة قطبية إذا كانت محصلة العزم القطبي فيها لا تساوي صفر، ويمكن القول هنا أنها جزيئة ثنائية القطب (Dipole)، ويعبر عن العزم ثنائي القطب (Dipole Moment) بوحدة تسمى الديباي (Debye) ويرمز لها بالرمز D ، ويمكن حساب العزم القطبي μ عن طريق ضرب قيمة الشحنة في المسافة d الفاصلة بين الشحنتين $(\mu = e.d)$.

تنشأ القطبية في أي جزيئة نتيجة احتوائها على ذرات مختلفة في الكهروسالبية

(Electronegativity)، مما يؤدي إلى إنزياح الكثافات الإلكترونية المكونة للروابط إلى إحدى الذرات أكثر من الذرات الأخرى، وهذا بدوره يؤدي إلى تكون أقطاب في الجزيئة (قطب موجب ويتمثل في الذرة التي قلت حولها الكثافة الإلكترونية، وقطب سالب، ويتمثل في الذرة التي زادت عندها الكثافة الإلكترونية وهي عادة الذرة ذات السالبية الكهربية الأعلى)، ومن هنا وبمعرفة الذرات المكونة للرابطة يمكن تحديد ما إذا كانت هذه الرابطة قطبية أم لا، فمثلا نجد أن جزيئات مثل N_2 ، O_2 ، Cl_2 ، H_2 هي جزيئات غير قطبية، وذلك لتماثل سالبية الذرات المكون لها، وبالتالي فإن هذه الجزيئات ليس لها عزم قطبي، أي أنها جزيئات غير قطبية.

وفي حقيقة الأمر لا تعتمد قطبية الجزيئات على قطبية الروابط فقط، وإنما يلعب الشكل الهندسي، وتوزيع الذرات والمجموعات المكونة للجزيئة في الفراغ دورا مهما في القطبية، فمثلا: لو أخذنا كمثال جزيئة الماء، والمعروفة بأنها جزيئة قطبية، وذلك ليس فقط لاحتوائها على ذرات ذات سالبية مختلفة، وإنما أيضا لأن لها شكلا هندسيا يسمح بأن تكون هناك محصلة للعزم القطبي، في المقابل تعتبر جزيئة ثاني أكسيد الكربون CO_2 غير قطبية بالرغم من احتوائها على ذرات مختلفة في السالبية، وتعزى عدم قطبيتها هنا إلى شكلها الهندسي الذي يجعل من محصلة العزم القطبي تساوي الصفر، وعلى نفس النمط نجد أن جزيئة رابع كلوريد الكربون (Carbontetrachloride) هي جزيئة غير قطبية رغم احتوائها على ذرات مختلفة في السالبية.

CH_3Cl	CCl_4	O=C=O	H_2O
$\mu = 1.86$	$\mu = 0.0$	$\mu = 0.0$	$\mu = 1.84$

إن وجود ظاهرة القطبية في جزيئات المادة العضوية يؤثر بشكل كبير على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، فمثلا من المعروف أن المادة القطبية عادة ما يكون لها درجات انصهار وغليان مرتفعة إذا ما قورنت بنظيراتها غير القطبية، كذلك فإن للقطبية دور كبير في الامتزاج والإذابة للمواد، فالمواد القطبية يمكن إذابتها وبسهولة بمذيب قطبي، كذلك المواد غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية، وهذا متماشيا مع القاعدة العامة المعروفة (الشبيه يذيب الشبيه) (Like dissolves like). كما تجدر الإشارة في هذا الصدد إلى عامل آخر يؤثر في العديد من الخواص للمواد العضوية وهو ما يعرف بالترابط الهيدروجيني (Hydrogen Bonding)، حيث يؤثر وجود الترابط الهيدروجيني في المادة على خواصها الكيميائية والفيزيائية، فالمادة التي تسمح جزيئاتها بتكون روابط هيدروجينية عادة ما يكون لها درجات انصهار وغليان مرتفعة، مقارنة بنظيراتها التي لا تكون روابط هيدروجينية، كما أن قابلية تكوين الروابط الهيدروجينية في جزيئات المادة تلعب دورا كبيرا في قابليتها للذوبان في مذيب دون الآخر أيضا ويؤثر هذا العامل في بعض الحالات على سلوك الجزيئة في التفاعلات من ناحية الميكانيكية وسرعة التفاعل أو التوجيه، كما أن له دورا كبيرا في التأثير على الحامضية لبعض الجزيئات العضوية (سنتطرق إلى بعض الأمثلة التي توضح ذلك خلال الفصل القادم)، ويشترط لتكون الرابطة الهيدروجينية بين جزيئتين وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية عالية مثل الكبريت، الأكسجين، النيتروجين وغيرها، كما في حالة مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات ومجموعة SH- في الثيولات... إلخ. وسميت هذه الرابطة بالهيدروجينية لأنها لا تتكون إلا من خلال ذرة الهيدروجين كما في حالة الكحولات، الماء، وغيرها من الجزيئات، ومن الملاحظ هنا أن استقطاب الرابطة بين الذرة ذات السالبية العالية وذرة الهيدروجين يلعب دورا مهما في تكوين هذا النوع من الترابط.

ولا يشترط في الرابطة الهيدروجينية أن تتكون بين الجزيئات من نفس النوع فقط وإنما يمكن أن تتكون بين جزيئات مختلفة مثل جزيئات الماء والكحول أو جزيئات الماء والكيتون كما هو موضح فيما يلي:

ومما تجدر الإشارة إليه هو إمكانية تكون الروابط الهيدروجينية داخل الجزيئة نفسها، وهنا يعرف هذا النوع من الترابط بالترابط الهيدروجيني الداخلي (Intramolecular Hydrogen bonding)، في حين أن الترابط الهيدروجيني بيـن الجزيئتيـن يعرف بـ (Intermolecular Hydrogen bonding) وكمثال على الحالة الأولى ما يحدث في المركب O - Nitro phenol، حيث تتكون الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيئة بين مجموعة النيترو NO_2- ومجموعة الهيدروكسي OH- عبر ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل، إن هذا النوع من الترابط الهيدروجيني يعمل على خفض درجات الانصهار والغاليان للمواد، وذلك لأنه يحل محل الترابط الهيدروجيني بين الجزيئات، فنلاحظ أن درجة انصهار المركب O-Nitro phenol هي 45˚C ، في حين أن درجة انصهار الأيزومر بارا هي 114˚C ، حيث تكون الروابط الهيدروجينية من النوع (Intermolecular) أي أنها روابط

هيدروجينية بين الجزيئات، وليست داخل الجزيئة مما يؤدي إلى ترابط الجزيئات مع بعضها وبالتالي ترتفع درجات الانصهار والغليان.

O
N
O
Intramolecular
Hydrogen bonding
O—H

O-Nitro phenol

التزابط الهيدروجيني الداخلي يمنع تكون الترابط الهيدروجيني بين الجزيئات مما يؤدي إلى خفض درجات انصهار وغليان المواد.

O
N=O----H—O
O—H----O=N
O

Intermoleculat
Hydrogen bonding

ومما تجدر الإشارة إليه هنا، أن الترابط الهيدروجيني الداخلي في جزيئة مثل الأورثونيتروفينول يقلل من ذائبيتها في الماء مثلا، وذلك لأنه يحل محل الترابط الهيدروجيني بين الجزيئة المذابة والمذيب، وهذا ما يفسر أن ذائبية الأيزومر أورثو أقل من ذائبية الأيزومرات بارا وميتا. لاحظ الجدول٢.

الترابط الهيدروجيني بين جزيئات المادة والمذيب

جدول (٣) يوضح بعض الثوابت الفيزيائية ذات العلاقة بالترابط الهيدروجيني

Compound	**B. P C° at 70 mm Hg**	**M. P C°**	**Solub g/100gH_2O**
O-Nitro phenol	١٠٠	٤٥	٠,٢
m-Nitro phenol	١٩٤	٩٦	١,٣٥
p-Nitro phenol	dec	١١٤	١,٦٩

3-1 المتطلبات الثيرموديناميكية والحركية للتفاعل:

Thermodynamic and Kinetic Requirements for the reaction:

أي تفاعل كيميائي من أي نوع عادة ما يترافق مع تغيرا فيما يعرف بالإنثالبي (Enthalpy) (ΔH) والانتروبي (Entropy) (ΔS) والطاقة الحرة (Free energy) (ΔG)، ويمكن ربط هذه المتغيرات الثلاث بمعادلة واحدة وهي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

كذلك فإن الطاقة الحرة ΔG يمكن ربطها مع ثبات التفاعل الكيميائي بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G = -RTLnK$$

والآن تعتبر قيم ΔG_f^o و ΔH_f^o من القيم المعروفة والثابتة للعديد من المركبات، حيث يشير حرف f إلى أن هذه القيم لـ ΔG و ΔH هي قيم التكوين للمركب (Formation of compound) من عناصره، وتشير علامة O إلى أن هذه القيم أخذت عن الحالة القياسية أي عند ٢٥ درجة مئوية وضغط ١ جوي. ومن هذه القيم يمكن حساب ΔG و ΔH لأي تفاعل اذا ما علمت باقي الثوابت لكل مادة داخلة في التفاعل وكل مادة ناتجة منه.

$$\Delta H^O = \sum \Delta H_f^O(\text{products}) - \sum \Delta H_f^O \ (\text{Reactants})$$

$$\Delta G^O = \sum \Delta G_f^O(\text{products}) - \sum \Delta G_f^O \ (\text{Reactants})$$

إن معرفة التغير في الطاقة الحرة للتفاعل يسمح بحساب ومعرفة موقع الاتزان (Equilibrium position) والذي منه يمكن الاستدلال على مدى جدوى هذا التفاعل من ناحية إعطاء النواتج.

طاقة التنشيط الحرة (Free energy of activation):

طبقا لنظرية الحالة الانتقالية (Transition state theory) فإنه لكي يتم التفاعل الآتي:

$$A + B \quad \rightarrow \quad \text{products}$$

يجب أن تتم التصادمات (Collisions) بين جزئيات المواد المتفاعلة بشكل كافي من ناحية الطاقة، ويجب أن تكون بهيئة منسابة من ناحية التوجيه، وهذا ما يؤهل هذه الجزيئات المتفاعلة لتكوين المعقد المنشط (Activated complex) أو ما يعرف بالحالة الانتقالية (Trnasition state) والتي وحال تكوينها يمكن أن تعطى المواد الناتجة وفى خطورة سريعة.

$$A + B \rightarrow \begin{bmatrix} AB^* \\ \text{Activated} \\ \text{complex} \end{bmatrix} \rightarrow \text{Products}$$

إن معدل تفكك الحالة الانتقالية أو المعقد المنشط إلى النواتج يمكن حسابه بالمعادلة الآتية:

$$\text{Rate of decompostion of } T.S = KT/h$$

حيث:

K: ثابت بولتزمان (Boltzmann's constant).

و h: ثابت بلانك (Planck's constant).

و T : درجة الحرارة المطلقة.

$$\therefore \text{Rate of reaction} = KT/h[\text{Activated complex}]$$

وإذا اعتبرنا أن المعقد المنشط يتواجد في حالة اتزان مع الجزئيات المكونة له فانه يمكن معالجة تفاعل تكون هذا المعقد كما لو كان تفاعل من الدرجة الثانية:

$$A + B \rightarrow T.S \rightarrow \text{production}$$

وعليه:

$$K^* = [T.S]/[A][B]$$

$$\therefore [T.S] = K^*[A][B] \quad \ldots \quad (1)$$

وهنا فإن موقع الاتزان سيعتمد على الطاقة الحرة اللازمة لتكون الحالة الانتقالية (T,S)، وهنا تشير علامة(*) إلى أن هذه المعالجة تخص الحالة الانتقالية أو ما أسميناه (المعقد المنشط).

$$\Delta G^{*} = -RTLnK^{*}$$

$$\therefore K^{*} = e - \Delta G^{*} / RT \quad ... \quad (2)$$

وتعرف ΔG^{*} بأنها الطاقة الحرة للتنشيط (Free energy of activation) ومن معادلة معدل التفاعل: $Rate = KT / h[T.S]$

وباستخدام المعادلتين (١، ٢)

$$Rate = KT / he^{-\Delta G^{*} / RT}[A][B] \quad ... \quad (3)$$

وبالمقارنة بمعادلة المعدل لأي تفاعل مكون من خطوة واحدة

$$Rate = K_{r}[A][B] \quad ... \quad (3')$$

$$K_{r} = KT / he^{-\Delta G^{*} / RT} \quad ... \quad (4)$$

وبفصل مكونات الانتروبي (ΔH) والانثالبي (ΔS) باستخدام العلاقة:

$$\Delta G^{*} = \Delta H^{*} - T\Delta S^{*}$$

فان:

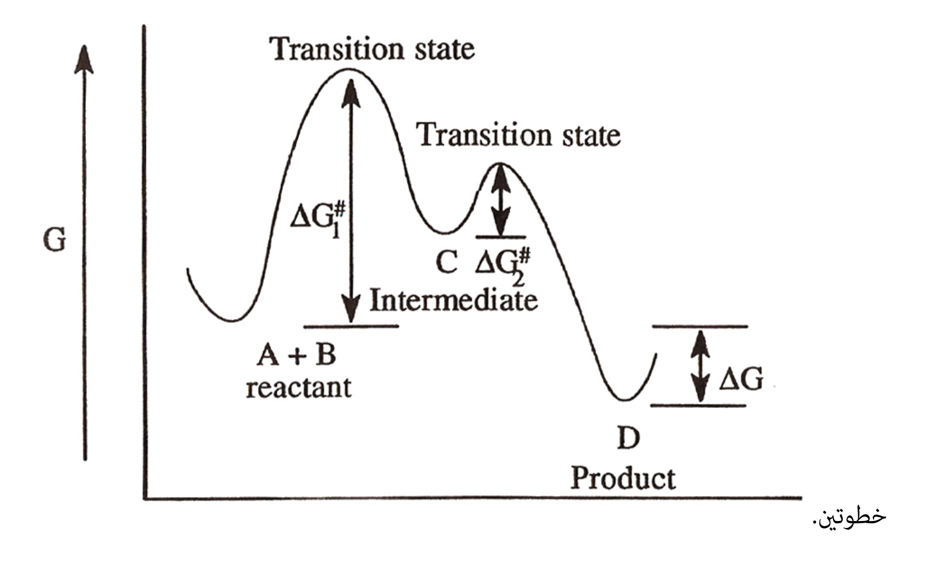
$$K_{r} = KT / he^{-\Delta H^{*} / RTe\Delta S^{*}R}$$

إن الجزء من المعادلة $((KT / h)e^{\Delta S^{*}R})$ بتغير بشكل طفيف بتغير T بالمقارنة مع الجزء $(e^{-\Delta H^{*} / RT})$ وذلك للطبيعة الأسية Exponential nature للأخير.

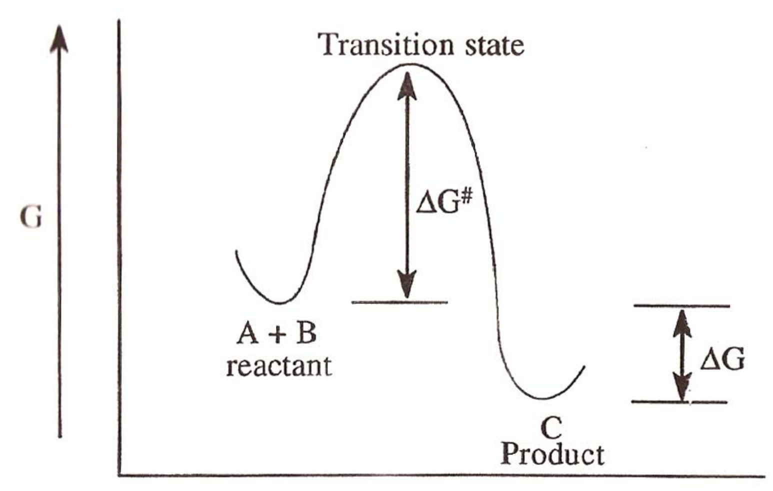
حيث تعرف ΔS^{*} بأنثروبي التنشيط.

وفي المعتاد فإن قيم ΔS^{*} و ΔH^{*} تعكس معلومات حول تركيب الحالة الانتقالية كذلك فان يمكن الحصول على معلومات نوعية حول ميكانيكية التفاعل من

خلال نظرية الحالة الانتقالية والتي يمكن تمثيلها على هيئة منحنى كما هو موضح في الأشكال القادمة والتي تمثل منحنى الطاقة لتفاعلات افتراضية ذات خطوة واحدة.



خطوتين.



إن الشكل الأول يوضح منحنى الطاقة لتفاعل بخطوتين والذي يتضح فيه احتواء التفاعل على حالتين انتقاليتين، إن طاقة التنشيط الأعلى للحالة الانتقالية الأولى تعني أن الخطوة الأولى هي المفضلة من الناحية الطاقية وبالتالي فهي الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل.

الفصل الثاني

تأثيرات التركيب على الفعالية

ويتضمن هذا الفصل:

٢-١ المعالجة النوعية:

إن التفاعل على مجموعة وظيفية معينة في مركب ما يتأثر بباقي الجزئية وهذا التأثير يختلف من حالة إلى أخرى لدرجة أنه من الممكن أن يتسبب في وقف التفاعل بشكل كلي، كذلك من الممكن أن يسبب في إعطاء نواتج غير متوقعة للتفاعل، ومن هنا فإن مركبين محتويين على نفس المجموعة الوظيفية، ويختلفان في تركيب باقي الجزيئة قد يتفاعلان بشكل مختلف وبميكانيكية مختلفة، لإعطاء نواتج مختلفة.

ويمكن تقسيم التأثيرات التركيبية إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي:

- التأثير الحثي Inductive effect
- التأثير الرنيني (الميزوميري) Resonance (or mesomeric) effect
- التأثير الفراغي Steric effect
-

٢-١-١ التأثير الحثي: Inductive effect

ينتج التأثير الحثي بوجود رابطة مستقطبة داخل جزيئة ما، حيث أن توزيع الشحنة غير المتكافئ داخل هذه الرابطة قد يحفز حدوث استقطاب لرابطة أخرى مجاورة أو أكثر، وهذا ما يعرف بالتأثير الحثي، ومن أهم خواص هذا النوع من التأثيرات هو كونه يعمل عبر الروابط σ بشكل أساسي، ومن أبسط المركبات التي يمكن أن تؤخذ كمثال لتوضيح هذا النوع من التأثيرات هي الأحماض الكربوكسيلية.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Acetic

$pk_a = 4.76$

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Formic

$pk_a = 3.77$

من المعروف أن حمض الفورميك أقوى من حمض الأسيتيك (لاحظ pka) وبالرجوع إلى تركيب كلا الحامضين نجد أن الفرق الوحيد هو استبدال مجموعة ميثيل بذرة هيدروجين، وهنا يظهر الفرق في التأثير الحثي لكلا من CH_3- و H- حيث أن لمجموعة الميثيل تأثير حثي طارد للإلكترونات (I+) أقوى من التأثير الحثي الطارد لذرة الهيدروجين، وهذا يزيد من صعوبة فقد البروتون من مجموعة الكربوكسيل في جزيئة حمض الأستيك، أي يقلل من الحمضية.

ولزيادة توضيح التأثير الحثي على حمضية الأحماض الكربوكسيلية نأخذ الأمثلة الآتية:

$I-CH_2-COOH$ $pK_a = 3.16$

$Br-CH_2-COOH$ $pK_a = 2.90$

CCl_3-COOH $pK_a = 0.65$

$Cl_2CH-CH-COOH$ $pK_a = 1.29$

وفيما يلي جدول يوضح ترتيب المجموعات المختلفة بشكل تنازلي حسب التأثير الحثي الطارد والساحب:

+ I	- I	- I	- I
$-O^-$	$-NHR_3^+$	- COOH	- OR
$-COO^-$	$-SR_2$	- F	- COR
$-CR_3$	$-NH_3^+$	- Cl	- SH
$-CHR_2$	$-NO_2$	- Br	- SR
$-CH_2R$	$-SO_2R$	- I	- OH
$-CH_3$	- CN	- OAr	$-C\equiv CR$
- D	$-SO_2Ar$	- COOR	- Ar

ومن الملاحظات الهامة أن للتهجين تأثيرا على العامل الحثي للذرات في الجزيئات، فمثلا نجد أن ذرة الكربون ذات التهجين Sp يكون لها تأثير حثي ساحب (-I) أكبر من ذرة الكربون ذات التهجين Sp2 وهذه الأخيرة لها تأثير أكبر من تلك ذات التهجين Sp3.

كذلك يمكن أن يعمل التأثير الحثي لذرة ما عبر الفراغ بين الذرات في الجزيئة، أو عبر جزيئات المذيب، وهنا يعرف هذا النوع من التأثيرات باسم تأثير المجال (Field effect)، وهذا النوع من التأثيرات يعتمد في المقام الأول على الشكل الفراغي للجزيئة (Geometry of molecule) وكمثال على ذلك الآيزوميرين الموضحين أدناه:

pKa = 6.67

pKa = 5.67

٢-١-٢ التأثير الرنيني: Resonance effect

تظهر عملية الرنين عندما تكون هناك توزيعات غير متكافئة للكثافات الإلكترونية في الجزيئة، مع توفر إمكانية لتحرك هذه الكثافات الإلكترونية، ويشترط كذلك لحدوث عملية الرنين أن تكون هذه الكثافات الإلكترونية من النوع π و n وكمثال على ذلك ما يحدث في أغلب أو كل مشتقات المركبات الأرومانية، فمثلا: في الأنيلين يحدث تداخل بين الإلكترونات n على ذرة النيتروجين والنظام الإلكتروني المتبادل π داخل الحلقة.

إن عملية الرنين هذه لها تأثير كبير على استقرارية الكيانات العضوية حيث أنها عادة ما تزيد من استقرارية هذه الكيانات، سواء أكانت أيونات أو جذور حرة أو مركبات، كذلك تلعب هذه العملية دورا كبيرا في ميكانيكيات التفاعلات ونواتجها، ومن هنا فإن عملية الرنين تعتبر عاملا مؤثرا هاما في فاعلية المركبات العضوية.

وكما في حالة التأثير الحثي، فقد قسمت المجموعات المختلفة إلى مجموعات طاردة رنينيا ويعطى لها الرمز M+ ، وساحبة رنينيا ويعطى لها الرمز M-، وفي الغالب ما تكون المجاميع المحتوية على ذرات ذات تأثير حثي ساحب، مرتبطة بروابط مضاعفة مع الذرة المرتبطة مباشرة بالنظام المتبادل، غالبا ما تكون مجاميع ساحبة مجاميع للإلكترونات، مثل مجموعة NO_2- و CN- وغيرها.

وفيما يلي جدول يوضح تقسيم المجاميع المختلفة من حيث التأثير الرنيني الدافع والساحب.

مجموعات طاردة للإلكترونات (M+) Electron donating groups	مجموعات ساحبة للإلكترونات (M-) Electron withdrawing groups
$-O^-$ -NHR -OR -SR -d	$-NO_2$ COOR -CHO
$-S^-$ $-NH_2$ -OH -Br -F	-CN $-CONH_2$ -COR
$-NR_2$ -NHCOR -SH -I	-COOH -CONHR $-SO_2R$
-R -NO -Ar	$-SO_2OR$ -NO -Ar

ومن أهم الحقائق حول التأثير الرنيني لمجموعة ما سواء كان دافع أو ساحبا أنه يظهر فقط عندما تكون هذه المجموعة مرتبطة بشكل مباشر مع نظام غير مشبع، وكمثال فإن تأثير مجموعة الميثوكسي (-) OCH_3 على حمضية مجموعة الكاربوكسيل في المركب $CH_3-O-CH_2-CH_2-COOH$ يظهر كتأثير حثي ساحب فقط، أما التأثير الرنيني لهذه المجموعة فلا يظهر هنا.

في المقابل وفي المركب P-methoxy benzoic acid فإن لكلا التأثيرين الحثي والرنيني دورا هاما، وخير مثال يوضح تداخل التأثير الحثي مع التأثير الرنيني هي مركبات البنزين الهالوجينية، مثل الكلوروبنزين والبروموبنزين حيث تعتبر الهالوجينات هنا ذات تأثير حثي ساحب قوي، وهي أيضا ذات تأثير رنيني دافع للإلكترونات، ومحصلة تداخل هذين التأثيرين هي كون هذه المجموعة (الهالوجينات) تسبب تثبيطا لحلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي أسوة بالمجموعات الساحبة، ومن جهة أخرى فهي توجه للوضعين أورثو وبارا مثل المجموعات الطاردة للإلكترونات.

٢-١-٣ التأثيرات الفراغية: Steric effects

إن للتأثيرات الفراغية دورا كبيرا في التفاعلات الكيميائية، فمثلا يمكن لهذه التأثيرات أن تسبب في وقف تفاعل ما، أو أن تسبب في تكون نواتج غير مرجوة، كذلك تلعب هذه التأثيرات دورا هاما في سرعة التفاعلات، أيضا للتأثيرات الفراغية

دور كبير في تحديد نوع الميكانيكية التي يسير بها التفاعل، فبأخذ هذه التأثيرات في الاعتبـار يمكـن تفسـير كون بعض التفاعلات تسير بميكانيكية معينة دون أخرى، كذلك يمكن تفسير اختلاف فعالية المركبات تجـاه تفاعل أو ميكانيكية معينة، وكمثال على ذلك ما يلي:

في إحدى التجارب التي تضمنت دراسة تفاعل بروميدات الألكايل الموضحة في الجدول مع الميثانول وتحت ظروف S_N^2 تم الحصول على النتائج الآية:

R –	Relative rate
CH_3-	17.6
CH_3CH_2-	1.0
$CH_3CH_2CH_2$-	0.28
$(CH_3)_2CHCH_2$-	0.03
$(CH_3)_3CCH_2$-	$4.2\ O\ 10^{-6}$

من الجدول السابق نلاحظ أن كل المركبات المدروسة هي عبارة عن بروميدات أولية، وأن التفرع يقع على ذرة الكربون β، وعليه فإن الفرق في التأثير الحثي بين مركب وآخر قليل، ومن الملاحظ أيضا أن سرعة التفاعل تقل مع زيادة التفرع على ذرة الكربون β، وهذا ربما يعزى إلى ما يعرف بـالمزاحمة الفراغية (Steric hendrance) والتي تعمل على إعاقة هجوم النيوكليوفيل والذي وحسب ميكانيكية S_N^2 يهاجم من الجهة المضادة (Backsid attack) للجهة التي يغادر منها أيون Br^- .

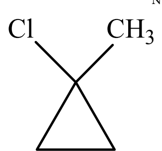
ولكن ليست كل التأثيرات الفراغية تعمل على تقليل سرعة التفاعل، فمثلا في تفاعل التحلل المائي للمركب R-Cl تحت ظروف S_N^1، فإن الخطوة الأولى والمحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining step) (R.D.S) هي خطوة تكون أيون الكربونيوم.

$$R_3C{-}Cl \rightleftharpoons R_3C^{+}$$

وهنا وكون R-Cl ثلثي، وبافتراض أن مجموعات R كبيرة كفاية لتحدث مزاحمة فراغية تؤدي إلى حدوث عملية شد (Strain) للزوايا حول ذرة الكربون المركزية (والتي تتواجد أصلا على هيئة SP^3)، هذا الشد يؤدي إلى أن الزوايا قد تقل أو تزيد من ناحية أو أخرى عن 109.28^{o} ، ويعرف هذا النوع من الشد بالشد بيتا ($\beta-$strain)، وهنا يمكن للجزيئة التخلص منه أو تقليله بالتحول إلى أيون كربونيوم (تهجينه SP^2 ، الزاوية 120°)، ومن هنا فإن سرعة تحول جزيئة تحتوي على الشد بيتا إلى أيون كربونيوم تكون أكبر من سرعة تحول جزيئة لا تحتوي على نفس النوع من الشد، وهذا بدوره يؤثر على سرعة التفاعل.

هناك نوع آخر من الشد وهو ما يعرف بالشد الداخلي (Internal strain) أو (I-strain)، وهذا النوع من الشد يوجد في الجزيئات ذات الحلقات الصغيرة مثل مشتقات السيكلوبروبان، ففي تفاعلات S_N1 التي تحدث للمركبات ذات السلاسل المفتوحة، تتحول ذرة الكربون المركزية من التهجين SP^3 (109.5°) إلى التهجين SP^2 (120°) وذلك عند تكون أيون الكربون الموجب، أما في المركبات ذات الحلقات الصغيرة وكمثال مشتقات السيكلوبروبان، فإن الزاوية الموجودة فعليا تقترب من60° مع أن التهجين هنا من نوع SP^3 ، أي أن الزاوية يفترض أن تكون 109.5°، وهذا يعني أن هناك توتر أو شد في الحلقة، وفي حالة افتراض تكون أيون كربون موجب (حسب ميكانيكية S_N1) فإن التهجين سيتحول من SP^3 إلى SP^2 أي أن الزاوية ستتحول من 60° (الزاوية الموجودة فعلا في المركب) إلى 120° الزاوية المفترضة لتهجين أيون الكربون الموجب (SP^2)، وهذا يزيد من طاقة الحالة

الانتقالية ويجعلها أكبر مما لو كان هذا الشد غير موجود، وعليه تزداد طاقة تنشيط التفاعل، ولهذا فإن هاليدات السيكلوبروبيل وغيرها من المركبات المشابهة ذات الحلقات الصغيرة، تتفاعل بشكل أبطأ من المركبات ذات الحلقات الأكبر تحت ظروف S_N^1.



٢-١-٤ الإعاقة الفراغية للرنين: **Steric inhibition of resonace**

من المعروف أن الرنين (Resonance) يلعب دورا هاما في استقرار المركبات والأيونات العضوية المختلفة، وعليه واعتمادا على هذه الحقيقة يمكن تفسير تكون العديد من المركبات وعدم تكون مركبات أخرى في العديد من التفاعلات، ومن أهم العوامل المؤثرة على الرنين هو الإعاقة الفراغية (Steric hindrance)، فمثلا في المركب $2,3,4-$ trinitrobenzeniodide أو ($o, p-$ picryliodide)، وجد أن طول الرابطة بين مجموعة النيترو بارا وحلقة البنزين هو 1.35A°، في حين أن طول الرابطة بين مجموعة النيترو أورثو وحلقة البنزين هو 1.45A°.

وقد أمكن تفسير ذلك اعتمادا على ظاهرة الرنين والإعاقة الفراغية، حيث نلاحظ أن مجموعتي النيترو أورثو يقعان في منطقة مزاحمة فراغية مع اليود مما يجعل مشاركتهما في الرنين قليلة جدا، أما مجموعة النيترو بارا فإنها تساهم في عملية الرنين بشكل فعال، وهذا يعطي للرابطة بين ذرة النيتروجين في مجموعة النيترو بارا وحلقة البنزين بعض خواص الرابطة المزدوجة، كما هو موضح فيما يلي.

(الشكل يوضح المشاركة الفعالة لمجموعة النيترو بارا)

وكمثال آخر على عملية الإعاقة الفراغية للرنين هو ما يحدث في مشتقي النيتروفينول الموضحان فيما يلي:

(A) $pK_a = 7.16$ (I and M effects)

(B) $pK_a = 8.24$ (I effect only)

حيث نلاحظ أن المركب A أكثر حامضية من المركب B ، ويمكن تفسير ذلك اعتمادا على كون مجموعة النيترو في المركب B مزاحمة فراغيا بواسطة مجموعتي الميثيل، مما يجعلها تخرج عن المستوى وبالتالي فإن مشاركتها في السحب الإلكتروني تكون قليلة، خلافا للمركب A والذي تكون فيه مجموعة النيترو في مستوى الحلقة مما يجعلها تشارك في عملية السحب الإلكتروني بشكل فعال، وهذا بالتالي يزيد الحامضية، كذلك واعتمادا على نفس المبدأ (تأثير المزاحمة

الفراغية على الإستوائية) يمكن مناقشة وتفسير الاختلاف في قاعدية المركبين الموضحين الآتيين:

(A) $pK_b = 13.05$

(B) $pK_b = 11.51$

حيث يمكن تفسير حقيقة كون المركب A أقل قاعدية من المركب B، اعتمادا على أن مجموعة النيترو في المركب B لا تشارك بفاعلية في السحب الإلكتروني، نتيجة لعدم وجودها في مستوى الحلقة، بفعل المزاحمة الفراغية الناتجة من مجموعتي الميثيل.

كذلك ومن جهة أخرى يمكن توضيح تأثير الإعاقة الفراغية على عملية الرنين، والتي بدورها تؤثر على فعالية الجزيئات العضوية وذلك من خلال مقارنة سلوك المركب N,N – dimethyl aniline والمركب 2,6 – dimethyl – N,N – dimethyl aniline، تجاه تفاعلهما مع أيون الديازونيوم (diazonium cation)، حيث وجد عمليا أن المركب الأول يتفاعل مع الأيون المذكور ليعطي ناتج استبدال في الوضع بارا، في حين أن المركب الثاني والذي يحتوي على مجموعتي ميثيل إضافيتين، لا يتفاعل مع أيون الديازونيوم، بالرغم من أن مجموعتي الميثيل تم إدخالهما في الوضع أورثو بالنسبة لمجموعة $-N(CH_3)_2$ أي أنهما لا يشكلان مزاحمة فراغية للوضع بارا، والسبب هنا في قلة فعالية المركب الثاني، هو أن مجموعتي الميثيل في الوضع 2،6 تشكلان مزاحمة فراغية مع المجموعة

$-N(CH_3)_2$، هذه المزاحمة تجعل كل هذه المجاميع تخرج عن مستوى الحلقة، وبالتالي لا يصبح لها دور في تنشيط حلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال مع أيون الدايازورنيوم والذى يعتبر من الإلكتروفيلات الضعيفة التي لا تتفاعل إلا مع المركبات الأروماتية النشطة، والمحتوية على مجموعات طاردة قوية.

٢-٢ المعالجة الكمية:

معادلة هامت: **Hammett equation**

في الوقت الحاضر توجد العديد من العلاقات الكمية التي تربط بين نشاط المادة أو فعاليتها في تفاعل معين، مع تركيب هذه المادة، وإحدى أهم وأقدم هذه العلاقات وأكثرها تطبيقا هي تلك المعروفة بمعادلة هامت (Hammett equation)، وهي معادلة تربط تركيب المادة المتفاعلة مع ثابت السرعة (Rate constant)، وثابت الاتزان (Equilibrium constant)، في تفاعلات مشتقات البنزين المعوضة في الوضعين ميتا وبارا.

ولتوضيح هذه المعادلة نأخذ في الاعتبار بعض مشتقات البنزين والتي تحتوي على نفس موقع التفاعل (مجموعة معينة)، والموجود على هيئة سلسلة جانبية

مرتبطة بالحلقة الأروماتية، وكذلك نفترض أن لكل مركب من هذه المركبات سلسلة جانبية (Side chain) أخرى موجودة في الموقع ميتا أو بارا بالنسبة للمجموعة الأولى، ينطبق هذا الوصف على بعض مشتقات كلوريد البنزيل (كمثال)، فمن معادلة هامت يمكن أن نحدد ثابت الاتزان أو السرعة لتفاعل أي من هذه المشتقات مثلا (P-Nitrobenzylchloride)، وذلك بمعلومية ثابت التفاعل الخاص بنفس التفاعل وللمركب المقابل غير المحتوي على مستبدلات في الأوضاع ميتا وبارا، (هنا في مثالنا هو المركب benzyl chloride)، وفي المثال السابق إذا افترضنا أن K_o هو ثابت التفاعل للمركب غير المستبدل، و K ثابت التفاعل للمركب المحتوي على مستبدل في الوضع ميتا أو بارا ولنفس التفاعل.

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{k_o} C_6H_5COO^- + H^+$$

$$X\text{-}C_6H_4COOH \xrightarrow{k} X\text{-}C_6H_4COO^- + H^+$$

فإن معادلة هامت يمكن أن تكتب كما يلي:

$$\text{Log } K/K_o = \sigma \, P$$

حيث أن σ هو ثابت المجموعة المستبدلة، وهو يعبر عن مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الإلكترونات عبر العوامل الإلكترونية المعروف الحثي أو الرنيني، ويعرف P بأنه ثابت التفاعل، وهذا الثابت يعتمد على نوع

التفاعل، والظروف التي أجري فيها، ولقد تم الاتفاق على أن تكون قيمة P تساوي١ بالنسبة لثابت الإتزان لتأين حمض البنزويك ومشتقاته في الماء عند ٢٥ درجة مئوية، وعليه يمكن حساب قيمة العامل σ لأي معوض، عن طريق قياس تأثير هذا المعوض على تحلل حمض البنزويك بدلالة K ، ومن ثم التعويض في المعادلة.

$$\sigma = \mathrm{Log}\frac{K_{X-C_6H_4COOH}}{K_{C_6H_5COOH}} = \mathrm{Log}\left(K/K_o\right)$$

حيث K_o ثابت تحلل حمض البنزويك.

و K ثابت تحلل حمض البنزويك المستبدل.

إن القيمة الموجبة لسيجما، تشير إلى أن المجموعة المعوضة لها قدرة سحب إلكتروني (Electron withdrawing)، أعلى من تلك الخاصة بالهيدروجين، وكذلك فإن المجاميع المعوضة والتي تعطي قيمة σ سالبة تكون ذات قدرة لدفع الإلكترونات (Electron donating) أعلى من تلك للهيدروجين، وبصفة عامة فإن قيم σ لأغلب المجاميع تتراوح بين +١ و -١ ، كما هو موضح في الجدول الآتي:

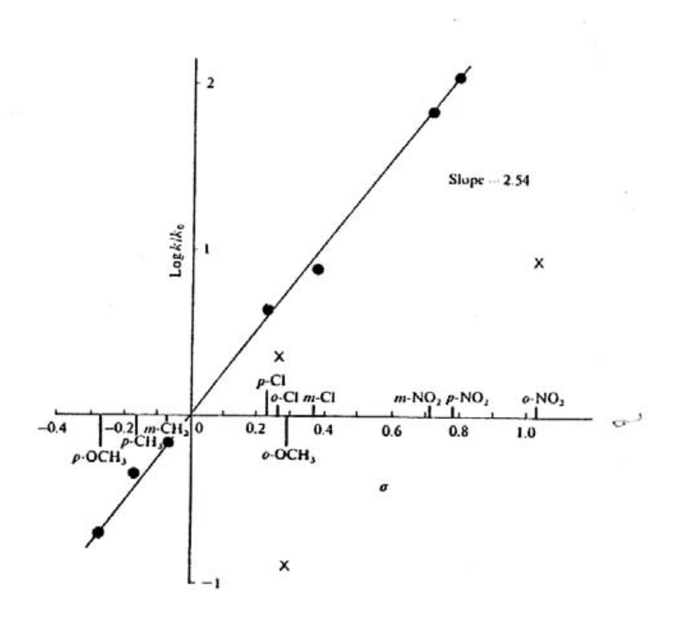
Substituent Group		σ_m	σ_p	σ^+	σ^-
Acetamido	CH_3CONH	0.14	0.0	-0.6	0.47
Acetoxy	CH_3CO_2	0.39	0.31	0.18	
Acetyl	CH_3CO	0.36	0.47		0.82
Amino	NH_2	-0.09	-0.3	-1.3	
Bromo	Br	0.37	0.26	0.15	
t-Butyl	$(CH_3)_3C$	-0.09-	0.15	-0.26	
Carbomethoxy	CH_3O_2C	0.35	0.44		0.74
Carboxy	HO_2C	0.35	0.44		0.73
Chloro	Cl	0.37	0.24	0.11	
Cyano	CN	0.62	0.70		0.99
Ethoxy	C_2H_5O	0.1	-0.14	-0.82	
Ethyl	C_2H_5	-0.08	-0.13	-0.30	
Fluoro	F	0.34	0.15	-0.07	
Hydrogen	H	0	0	0	0
Hydroxy	OH	0.13	-0.38	-0.92	
Methanesulfonyl	CH_3SO_2	0.64	0.73		1.05
Methoxy	CH_3O	0.115	-0.268	-0.78	
Methyl	CH_3	-0.06	-0.14	-0.31	
Nitro	NO_2	0.71	0.778		1.23
Phenyl	C_6H_5	0.05	0.05	-0.18	0.08
Trifluoromethyl	CF_3	0.46	0.53		0.74
Trimethylammonio	$(CH_3)_3N^+$	0.99	0.96		
Trimethylsilyl	$(CH_3)_3Si$	-0.04	-0.07		

أما بالنسبة لثابت التفاعل P فإن قيمته تعتبر مقياس، أو مؤشر لحساسية التفاعل تجاه التغير في كثافة الإلكترونات الناتجة من تغيير المجموعات المستبدلة على الحلقة الأروماتية، والذي هو في حد ذاتها يعتبر تغيرا في تركيب الجزيئة، فلوحظت زيادة في سرعة التفاعلات التي كانت فيها قيم P موجبة عند إدخال مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات، في حين تنخفض سرعة التفاعلات التي تكون

فيها P سالبة عند استخدام نفس النوع من المجاميع، ومما تجدر الإشارة إليه، هو إمكانية حساب قيمة P اعتمادا على معرفة قيمة σ ، والتي سبق ذكر طريقة لحساب قيمها، وإليك بعض قيم P لبعض التفاعلات.

Reaction	ρ
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, water	1.00
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	1.57
$ArCH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, water	0.56
$ArCH_2CH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CH_2CO_2^- + H^+$,water	0.224
$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$, water	2.008
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$, water	3.19
$ArCH_2NH_3^+ \rightleftharpoons ArCH_2NH_2 + H^+$, water	1.05
$ArCO_2Et + OH^- \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	2.61
$ArCH_2CO_2Et + OH^- \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, EtOH	1.00
$ArCH_2Cl + H2O \rightleftharpoons ArCH2OH + HCl$	-1.31
$ArC(Me)_2Cl + H_2O \rightleftharpoons ArC(Me)_2OH + HCl$	-4.48
$ArNH_2 + PhCOCl \rightleftharpoons ArNHCOPh + HCl$	-3.21

ومن المعتاد أن تستخدم معادلة هامت عن طريق رسم منحنى بين قيم $Log\ K/K_o$ أو LogK للتفاعل تحت الدراسة، مقابل قيم σ للمجموعة المعوضة، حيث يتم الحصول على خط مستقيم ذو ميل معين، هذا الميل يمثل قيمة P ، والشكل القادم يوضح تطبيق النتائج المتحصل عليها من التحلل القاعدي لبنزوات الإيثيل.



ومن ناحية أخرى تم ربط طاقة التنشيط الحرة (ΔG) للتفاعل، مع ثابت معدل السرعة، لنحصل أيضا على معادلة خطية مكافئة لمعادلة هامت، وهي كالتالي:

$$\Delta G = - RT \ Ln \ K$$

وفي حالة المادة غير المحتوية على مستبدلات (Unsubstituted) فإن:

$$\Delta G = - RT \ Ln \ Ko$$

ومنها يمكن كتابة معادلة هامت كالآتي:

$$\Delta G / 2.3 \ RT + \Delta G^{\circ} / 2.3 \ RT = \sigma P$$

ومن الواضح أن هذه المعادلة هي من النوع ($y = ax + b$)، وبالتالي فإن تغير الطاقة الحرة يرتبط بعلاقة خطية مع قيمة σ لهذه التفاعلات وذلك في حالة إجرائها عند قيم ثابتة لـ T ، P ، ΔG° .

وإليك بعض الأمثلة لتوضيح استخدام معادلة هامت:

١: في تفاعل التحلل القاعدي لمشتقات الميتا والبارا بنزوات الإيثيل، وجد أن مشتقات الميتا نيترو ($x = m - NO_2$) تتحلل بسرعة تعادل سرعة تحلل مركب بنزوات الإيثيل بـ ٦٣,٥ ضعفا.

$$C_6H_4(X)COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow C_6H_4(X)COO^- + C_2H_5OH$$

وبمعلومية أن ($\sigma_{m-NO_2} = +0.710$) يمكن التعويض في معادلة هامت كالآتي:

$$\text{Log } K/K_o = \sigma P$$

$$\text{Log } 63.5/1 = 0.71 P$$

$$\therefore \quad P = 2.54$$

وعليه يمكن حساب سرعة تحلل أي مشتق أورثو أو بارا لبنزوات الإيثيل بمعرفة أو بمعلومية قيمة σ لهذا المستبدل.

فمثلا: إذا علمت قيمة σ_{m-OCH_3} وهي تساوي 0.115+ فإنه يمكن التعويض في معادلة هامت كالآتي:

$$\text{Log } K_{(m-OCH3)} / \text{Log } K_H = \sigma P$$

$$\therefore \quad \text{Log } K_{(m-OCH3)} / K_H = 0.115 \times 2.54 = 0.291$$

$$K_{(m-OCH3)} / K_H = 1.96$$

وهذا يعني أن المركب Ethyl-m-methoxybenzoate يتحلل بسرعة تعادل سرعة تحلل بنزوات الإيثيل بما يعادل ١,٩٦ ضعفا.

وبالمثل إذا علمت قيمة σ_{P-OCH_3}، أي قيمة σ لمجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع بارا وهي كالآتي:

$$(\sigma_{P-OCH3}) = -0.268$$

وهكذا يمكن التعويض في معادلة هامت كما يلي:

$$\text{Log } K_{(P-OCH3)} / \text{Log } K_H = \sigma P$$

$$\text{Log } K_{(P-OCH3)} / \text{Log } K_H = 0.268 \times 2.54 = 0.6807$$

$$\therefore \text{Log } K_{(P-OCH3)} / \text{Log } K_H = 0.208$$

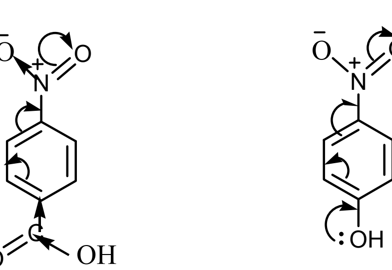
وهذا يعني أن المركب Ethyl-P-methoxybenzoate يتحلل بسرعة أكبر من سرعة تحلل بنزوات الإيثيل وبما يعادل ٠,٢٠٨ ضعفا.

ومن النتائج السابقة، يمكن ملاحظة أن المستبدلات في الوضع بارا يمكنها بالإضافة إلى تأثيراتها الحثية، أن تؤثر بواسطة التأثير الرنيني على المجموعة المتفاعلة، والتي هي مرتبطة بذرة الكربون بارا بالنسبة لذرة الكربون المرتبط بها المجمعة المستبدلة، في المقابل يمكن القول أن مجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع ميتا تعتبر مجموعة ساحبة حثيا (Inductively)، وهنا وكونها في الوضع ميتا فإن دور الطرد الإلكتروني الرنيني يكون شبه منعدم، في حين يغطي التأثير الطارد للإلكترونات لمجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع بارا على تأثيرها الساحب حثيا، مما يجعل محصلة التأثيرات لمجموعة الميثوكسي في الوضع بارا، تأثيرا طاردا.

$K_{(m\text{-}OCH3)}/K_H = 1.96$ $K_{(p\text{-}OCH3)}/K_H = 0.0208$

الحيود عن معادلة هامت: Deviation from the Hammett equation

عندما تكون التأثيرات المتبادلة بين المجموعة المستبدلة وموقع التفاعل هي تأثيرات حثية فقط، فإن هذه المعادلة تنطبق وبشكل جيد، كذلك فإن عملية الرنين يمكن أن تحدث بين هاتين المجموعتين (المجموعة المستبدلة وموقع التفاعل)، ولكن يجب هنا أن نميز بين الطريقتين اللتين يؤثر بهما الرنين على موقع التفاعل، ولتوضح ذلك نأخذ على سبيل المثال المركب P-Nitrobenzoic acid ، والذي فيه ينتقل التأثير الرنيني الساحب لمجموعة النيترو إلى ذرة الكربون الموجودة في الوضع بارا (والحاملة لموقع التفاعل) عن طريق الرنين عبر الروابط π المتبادلة، أما التأثير النهائي لهذا السحب الإلكتروني فإنه يصل إلى المجموعة الفعالة من ذرة الكربون بارا عن طريق التأثير الحثي (Inductive). وفي المقابل إذا تفحصنا المركب P-Nitro phenol ، فإننا نجد أن مجموعة الهيدروكسي (والتي هي هنا موقع التفاعل) تدخل في عملية الرنين بشكل مباشر وذلك لأنها في تبادل تام Full) conjugation) مع مجموعة النيترو الساحبة.



وفي كلتا الحالتين السابقتين، فإن مجموعة النيترو تعمل على زيادة الحمضية، ولكنها تكون أكثر فعالية في حالة الفينول، وبتطبيق معادلة هامت على المركبين السابقين نجد الآتي:

* في حالة المركب P-Nitrobenzoic acid

$$\text{Log } K_{(P-NO2)} / K_H = 0.778 \times 1$$

$$\therefore \frac{K_{(P-NO2)}}{K_H} = 6.0$$

وهذا يعني أن مجموعة النيترو في الوضع بارا تزيد من حامضية حمض البنزويك بمعامل يعادل ٦,٠.

* في حالة المركب P-Nitro phenol

$$\text{Log } K_{(P-NO2)} / \text{Log } K_H = 0.778 \times 2.008$$

$$\therefore \frac{K_{(P-NO2)}}{K_H} = 36.5$$

وهذا يشير إلى أن مجموعة النيترو في الوضع بارا تزيد من حامضية الفينول وبما يعادل ٣٦,٥ ضعفا. وفي حقيقة الأمر أن حمضية البارا نيترو فينول أقوى من حمضية الفينول بما يعادل ٦٠٠ مرة كذلك فإن حمضية أيون البارا نيترو أنيلينيوم هي أقوى بما يعادل ٤٠٠٠ مرة من حمضية أيون الأنيلينيوم نفسه، والحقيقة أن المعامل الذي أعطته المعالجة بمعادلة هامت للمثال الأخير هو ١٢٥ مرة فقط، وهذا من الأمثلة التي اتضح فيها قصور هذه المعادلة، وبالرجوع إلى المثالين السابقين (حالة أيون الأنيلينيوم والفينول)، نجد أن مجموعة النيترو في الوضع بارا كانت تؤثر على حمضية أيون الأنيلينيوم والفينول، بتأثيرات غير موجودة في حالة حمض البنزويك، وهذا راجع إلى أن الذرة موقع التفاعل تتواجد في مكان مجاور وبشكل

مباشر لحلقة البنزين، مما يسمح لهذه الذرة بالدخول في عملية الرنين بشكل تام، وهذه الوضعية غير متوفرة في حالة حمض البنزويك.

+ H_2O ⇌ + H_3O

+ OH

O

+δ

OH

-δ

O

O-δ

O-δ

وتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية الرنين تكون في حالة أيون البارا نيترو فينولات أكبر مما في حالة البارا نيتروفينول، مما يزيد من استقرار الأول، كذلك يلاحظ أن عملية الرنين تؤدي إلى ما يعرف بتوزيع الشحنات (Charge

distripution) في حالة الأيون، وهي العملية المفضلة عن حالة فصل الشحنات (Charge separation) والتي تحدث في الفينول نفسه، هذه العملية تحدث وبطريقة مشابهة في حالة البارا نيتروأنيلين، وأيون البارا نيترو أنيلينيوم.

ومن جهة أخرى، يتوقع أن تحدث عملية الحيود عن معادلة هامت بسبب الرنين الناتج من التبادل، ووجود مجموعة دافعة للإلكترونات في الوضع بارا بالإضافة إلى توضع أو وجود نقص في الكثافة الإلكترونية على موقع التفاعل والذي يشترط هنا أن يكون مجاورا للحلقة الأروماتية، حتى يمكنه الدخول في الرنين بشكل تام ومباشر، ومن أهم الأمثلة على ذلك هي عملية التحلل بالمذيب (Solvolysis) لمشتقات المركب Cumyl chloride ، والذي أجري في محلول مائي

للأسيتون بتركيز ٩٠% ، وبتطبيق معادلة هامت وجد أن قيمة $K_{(P - OCH3)}$ أكبر من القيمة المتوقعة بحوالي ١٠٠ مرة ، ويفسر هذا الحيود بدخول الذرة موقع التفاعل والتي هي عبارة عن ذرة كربون حاملة لشحنة موجبة (على اعتبار أن هذا التفاعل يسير عبر ميكانيكية S_N^1) في الرنين، وذلك بعد تكون المركب الوسطي كما هو موضح فيما يلي:

Me–C(Me)(Cl)–C₆H₄X ⇌(Slow) Me–C⁺(Me)–C₆H₄X →(Fast, H_2O) Me–C(Me)(OH)–C₆H₄X

إن المجموعات الطاردة (Electron denoting groups) هنا، تعمل على زيادة استقرار أيون الكربون الموجب (Carbocation) عن طريق الرنين.

Me–C⁺(Me)–C₆H₄–OCH_3 ⟷ Me₂C=C₆H₄=O^+CH_3

والآن وبعد هذا العرض المبسط لمعادلة هامت، نجد من الضروري أن نطرح السؤال الآتي:
لماذا يمكن أن تطبق معادلة هامت على مشتقات البنـزين المعـوض في الوضـع ميثـا وبـارا فقـط، ولا يمكن تطبيقها على المشتقات المعوضة في الوضع أورثو؟

وهنا يمكن تفسير ذلك اعتمادا على ما يعرف بالعوامل الفراغية (Steric effects)، حيث أنه في حالة ما تكون المجموعات المعوضة في الوضع ميتا وبارا فإنها تكون بعيدة عن بعضها البعض بقدر كافي، يمنع التأثيرات الفراغية من الحدوث، أو حتى وإن كانت هناك تأثيرات فراغية فإنها ستكون قليلة جدا بحيث يمكن إهمالها، أما إذا كانت المجموعة المعوضة في الوضع أورثو فإنها ستؤثر على موقع التفاعل بالتأثيرات الإلكترونية، وكذلك سيكون للتأثيرات الفراغية دور كبير مما يجعل تطبيق هذه المعادلة غير ممكن في هذه الحالة.

الفصل الثالث

طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية

ويتضمن هذا الفصل:

٣-١ الدراسات الكيناتيكية (الحركية).

٣-٢ الدراسات غير الحركية.

٣-١ الدراسات الكيناتيكية (الحركية) Kinetic studies

ترتبط حركية التفاعلات الكيميائية بعدة متغيرات أهمها: التركيز، درجة الحرارة والزمن، وعليه يمكن القول أن هناك علاقة كمية تربط سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، وذلك عند درجة حرارة معينة.

إن سرعة التفاعل أو معدل سرعة التفاعل يمكن أن يقاس عن طريق معرفة أو قياس معدل اختفاء المواد المتفاعلة، أو معدل تكون النواتج، وهذا ما يمكن أن يستدل عليه بتغير تركيز المواد المتفاعلة أو النواتج مع الزمن.

٣-١-١ تفاعلات الدرجة الأولى First order reactions

في تفاعلات الدرجة الأولى تعتمد سرعة التفاعل على تركيز إحدى المواد المتفاعلة، في حين لا يؤثر تغير تركيز باقي المواد على سرعة التفاعل، وبافتراض أن المادة A هي المادة التي تعتمد سرعة التفاعل على التغير في تركيزها فإن:

$$\text{Rate} = -d[A]/dt \propto [A]$$

$$\therefore \quad \frac{-d[A]}{dt} = K[A]$$

حيث K يعرف بثابت التفاعل.

إن المعادلة السابقة وبشكلها التفاضلي (Differential) يصعب استخدامها وبإجراء عملية التكامل (Integration) نحصل على الصيغة الآتية:

$$\frac{-dc}{dt} = KC$$

وباعتبار أن تركيز المادة A عند الزمن t يساوي C.

$$\therefore \ -\ln C = Kt + Z \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث Z ثابت.

إن المعادلة السابقة لها صيغة المعادلة الخطية، مع الأخذ في الاعتبار أنه عند الزمن $t = 0$. فإن تركيز المادة المتفاعلة A هو التركيز الابتدائي للمادة A ، والذي يمكن أن نرمز له بالرمز C°.
وبالتعويض في المعادلة ١:

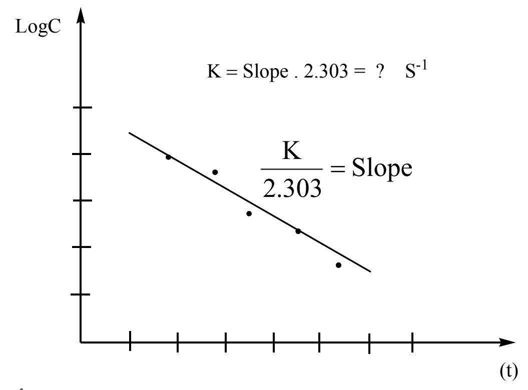
$$Z = - \ln C^{\circ}$$

$$\ln C = - K t + \ln C^{\circ} \quad \text{...........(2)}$$

$$\therefore \log C = - K t / 2.303 + \log C^{\circ} \quad \text{...........(3)}$$

ويمكن معرفة ما إذا كان التفاعل المدروس يتبع تفاعلات الدرجة الأولى عن طريق رسم قيم Log C مقابل t كما في الشكل ٨، فإذا تم الحصول على خط مستقيم يمكن القول أن التفاعل المدروس هو تفاعل من الدرجة الأولى، ومن أشهر الأمثلة على تفاعلات الدرجة الأولى والتي يمكن تطبيقها عمليا، هو تفاعل التحلل بالمذيب للمركب tert-butyl chloride والذي يجرى في محلول مائي للأسيتون.

وكما هو ملاحظ من المعادلة السابقة يمكن تتبع تقدم التفاعل عن طريق تتبع تكون حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ومنه يمكن تحديد معدل التفاعل بعد فترات زمنية مختلفة.



الشكل (٨) : يوضح العلاقة الخطية بين t و LogC للتفاعلات من الدرجة الأولى.

٣-١-٢ : تفاعلات الدرجة الثانية **Second order reactions**

في تفاعلات الدرجة الثانية يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز جزيئتين من المواد المتفاعلة، وبالتالي فإن هناك حالتان لتفاعلات المرتبة الثانية، إحدى هذه الحالات هي التي يكون فيها تركيز المادة A مساويا لتركيز المادة B، والحالة الثانية هي التي تكون فيها المادتين A،B تمثلان نفس المادة المتفاعلة، وبشكل عام إذا افترضنا التفاعل الآتي:

$$A + B \rightarrow C + D$$

فإن:

$$Rate = d[A]/dt \propto [A][B]$$
$$\therefore -d[A]/dt = K[A][B]$$

إذا أجري التفاعل باستخدام تراكيز متساوية من المادتين A و B، وإذا كان تركيز المادة A عند الزمن t هو C وهذا يعني أن تركيز المادة B عند نفس الزمنt هو أيضا C (كون هذا التفاعل ثنائي الجزيئية)، وبناءا على ذلك يمكن كتابة معادلة المعدل كما يلي:

$$-dc/dt = KC^2$$

وتكامل هذه المعادلة يعطي المعادلة الآتية:

$$I/C = Kt + I \quad ....(4)$$

حيث أن I ثابت.

وبافتراض أن ($t = 0$) فإن:

$$I = I/C$$

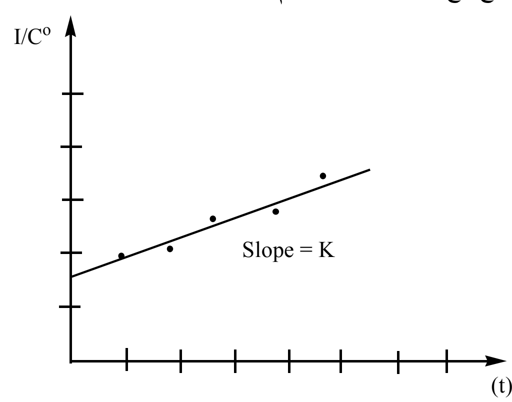
وبالتعويض في المعادلة (٤) نحصل على الآتي:

$$I/C = Kt + I/C^{\circ} \quad ....(5)$$

ومنها:

$$K = \frac{C^{\circ} - C}{C \cdot C^{\circ}} \cdot \frac{I}{t} \quad ....(6)$$

إن رسم العلاقة بين t و I/C يعطي خطا مستقيما، وبحساب ميل هذا الخط نحصل على قيمة الثابت K، كذلك من التقاطع مع المحور الممثل لقيم I/C نحصل على قيمة I/C° .



الشكل (٩) يوضح العلاقة الخطية بين t و I/C° لتفاعلات من الدرجة الثانية

إن من أبسط الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية، والتي يمكن تطبيقها عمليا هو تفاعل يوديد الميثان مع إيثوكسيد الصوديوم في الوسط الكحولي.

$$CH_3I + C_2H_5ONa \xrightarrow{EtoH} C_2H_5OCH_3 + NaI$$

كذلك من ضمن الأمثلة على التفاعلات ثنائية الجزيئية هو التفاعل المتضمن لإضافة جزيئة البنتادايين الحلقي إلى نفسها بطريقة تفاعل ديلز – الدر (Diels-Alder) كما هو موضح فيما يلي:

أما الحالة الثانية للتفاعلات ثنائية الجزيئية فهي التي يكون فيها تركيز المادتين المتفاعلتين A و B غير متساوي وهنا بافتراض أن [A] هو تركيز المادة A و [B]

هو تركيز المادة B، فإن الشكل التفاضلي لمعادلة معدل السرعة تكون على النحو الآتي:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

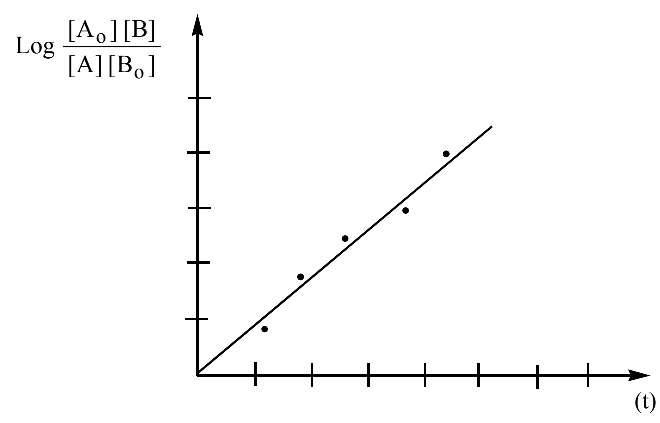
وبإجراء التكامل وإعادة ترتيب المعادلة، وبافتراض أن التراكيز المولارية الابتدائية للمادتين A ، B هي $[A_o]$ و $[B_o]$ ، نحصل على المعادلة الآتية:

$$\frac{2.303}{[B_o]-[A_o]} \ \text{Log} \frac{[A_o][B]}{[A][B_o]} = K\,t$$

وبرسم قيم $\text{Log} \frac{[A_o][B]}{[A][B_o]}$ مقابل الزمن t، نحصل على خط مستقيم له ميل يعادل القيمة $\frac{2.303}{K\,[B_o]-[A_o]}$ أي أن:

$$\text{Slope} = \frac{2.303}{K\,[B_o]-[A_o]}$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة K.



الشكل (١٠) يوضح العلاقة الخطية للتفاعلات من الدرجة الثانية

ومن ضمن الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية من هذا النوع هو التفاعل الحادث بين أيون الهيدروكسيل ويوديد الميثيل.

$$CH_3I + O\bar{H} \longrightarrow CH_3OH + I^-$$

وهنا تكون معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$-\frac{d[CH_3I]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt} = K[CH_3I][OH^-]$$

٣-١-٣ تفاعلات ذات رتب أخرى **Other order reaction**

لنفترض التفاعل غير العكسي الآتي:

$$A + B + C + \ldots\ldots \longrightarrow D + E + F + \ldots\ldots$$

وعليه يمكن كتابة معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل كما يلي:

$$Rate = K [A]^x [B]^y [C]^z \ldots\ldots\ldots\ldots$$

إن قيم الأسس (x، y ،z) ليس من الضروري أن تساوي ١ أو ٢ ، بل يمكن أن تساوي الصفر أيضا.

تعتبر تفاعلات الدرجة الثالثة ليست نادرة، وإنما توجد العديد من التفاعلات التي تطابق هذه المرتبة، نذكر منها تكاثف بنزوين للبنزالدهيد والذي يمكن تمثيله بالمعادلة الآتية:

$$2PhCHO + CN^- \longrightarrow PhCH(OH)-C(=O)-Ph$$

والذي وجد أن معادلة معدل السرعة له كما يلي:

$$Rate = K\,[phCHO]^2\,[CN^-]$$

أي أن هذا التفاعل ذو مرتبة ثالثة، ثنائية بالنسبة للبنزلدهيد وأحادية بالنسبة لأيون السيانيد.

إن التفاعلات رباعية الجزيئية (Fourth order) تعتبر نادرة، ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات، هو تفاعل كانيزارو (Cannizzaro reaction) للفورمالدهيد.

$$2\,HCHO + OH^- \longrightarrow HCOO^- + CH_3OH$$

ومن الدراسات الكيناتيكية وباستخدام معدلات عالية من تركيز القاعدة، وجد أن معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$Rate = K[HCHO]^2\;[OH]^2$$

وهذا يشير إلى أن هذا التفاعل يعتبر رباعي الجزيئية، وهو ثنائي الجزيئية لكل من المواد المتفاعلة ومن ضمن الأمثلة على التفاعلات ذات المرتبة الصفرية لإحدى المواد المتفاعلة، والموجودة في المعادلة هو ما يحدث في تفاعل الهلجنة المحفزة حامضيا للأسيتون باستخدام اليود (Acid-Catalyzed iodination).

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

والذي يمكن كتابة معادلة معدل السرعة له كما يلي:

$$Rate = K[CH_3COCH_3]\;[H^+]$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن التفاعل ثنائي الجزيئية بشكل عام، ولكنه صفري الجزيئية (Zero order) بالنسبة لليود، وهذا يمكن أن يعطينا معلومة مفادها أن الخطوة البطيئة لهذا التفاعل تتضمن جزيئية الأسيتون والعامل الحفاز فقط، أما اليود فإنه يرتبط بجزيئية الأسيتون في خطوة سريعة.

$$CH_3COCH_3 + H^+ \xrightarrow{\text{Slow}} \text{Intermediate} \xrightarrow{I_2\,(\text{Fast})} CH_3COCH_2I + HI$$

وعليه يمكن وضع ميكانيكية كاملة لهذا التفاعل كما يلي:

$$\text{I)}\quad CH_3COCH_3 \underset{}{\overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons}} CH_3\overset{+}{C}(OH)-CH_2-H \cdots :OH_2 \underset{}{\overset{-H_3O^+}{\rightleftharpoons}} CH_3C(OH)=CH_2$$

$$\text{II)}\quad CH_3C(OH)=CH_2 + I-I \xrightarrow{\text{Fast}} CH_3COCH_3 + HI$$

٣-١-٤ التفاعلات العكسية **Reversible reactions**

في كل الأمثلة السابقة، والتي تمت دراستها تم افتراض أن تكون التفاعلات غير عكسية، وهذا الافتراض صحيح ومطابق للكثير من التفاعلات العضوية، ولكن ليس بالطبع لكل التفاعلات.

ولتوضيح ما يحدث في حالة التفاعلات العكسية نفترض التفاعل الآتي:

$$A + B \underset{K_r}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

وعليه تكون معادلة معدل التفاعل كما يلي:

$$Rate = \frac{-d[A]}{dt} = K_f[A][B] - K_r[C][D]$$

ومن هذه المعادلة يمكن القول أنه في المراحل المبكرة من التفاعل (أي بداية التفاعل)، لا يكون للجزء الثاني من المعادلة ($- K_r [C] [D]$) أهمية كبيرة، وذلك لأن تراكيز المواد C و D لا تزال منخفضة جدا، وعندما يصل هذا التفاعل إلى حالة الاتزان (Equilibrium) فإنه في هذه المرحلة لا تكون هناك تغيرات كبيرة في تراكيز المواد الداخلة والناتجة، وهذا يعني أن (A+B) لا تزال تتحول إلى (C+D) وفي نفس الوقت فإن (C+D) تتحول إلى (A+B) عبر التفاعل العكسي وبنفس المقدار من ناحية التراكيز، ولهذا سميت هذه الحالة بالاتزان (أي نفس الكميات من المواد الداخلة تتحول إلى مواد ناتجة والعكس صحيح)، وبالتالي فعند الوصول إلى حالة الاتزان، لا يكون هناك تغيرات إضافية في تراكيز كل المواد الموجودة في التفاعل، وعليه فإن:

$$\frac{-d[A]}{dt} = Zero$$

$$\therefore \quad K_f [A] [B] = K_r [C] [D] = 0$$

$$[A] [B] / [C] [D] = K_f / K_r$$

وهنا يجب التذكير بأنه في حالة التفاعلات التي تتضمن حالة اتزان، غالبا ما يستعان بتقنيات وطرق تعتمد على استخدام النظائر، وذلك لتعيين معدل سرعة التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك تفاعل التحلل المائي لأسيتات الإيثيل.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightleftharpoons{K_{f.eq}} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

إن قيمة $K_f.eq$ يمكن تعيينها عن طريق جعل التفاعل يصل إلى حالة اتزان معروفة التراكيز للمواد الداخلة والناتجة، ومن ثم وباستخدام أسيتات الإيثيل الموسومة نظيريا في مجموعة الميثيل، ومتابعة معدل سرعة تكون حمض الخليك المحتوي على النظير يمكن تحديد قيمة $K_f.eq$.

$$\overset{*}{C}H_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{K_{f.eq}} \overset{*}{C}H_3COOH + C_2H_5OH$$

٣-١-٥ التفاعلات المتعاقبة **Consecutive reactions**

(The steady state approximation)

تتضمن العديد من التفاعلات العضوية عدة خطوات لتكوين الناتج، وهذه الخطوات ما هي إلى تفاعلات تسبق التفاعل الأخير الذي يعطي الناتج النهائي، وفي بعض الحالات قد تمتلك المادة الوسطية الناتجة من هذه التفاعلات استقرارية كافية تمكن من فصلها، أو تتبع تكونها، وكمثال على ذلك التفاعل الآتي:

$$BrCH_2CH_2Br + H_2O \xrightarrow{K_1} HOCH_2CH_2Br + HBr$$

$$HOCH_2CH_2Br + H_2O \xrightarrow{K_2} HOCH_2CH_2OH + HBr$$

ففي هذا المثال أمكن فصل ومتابعة تكون البروموهيدرين الناتج من الخطوة الأولى، والذي هو نفسه يعتبر المادة المتفاعلة في الخطوة الثانية.

إن من ضمن التفاعلات التي درست لتوضيح تأثير الخطوات السابقة للخطوة البطيئة على معدل التفاعلات المحتوية على أكثر من خطوة، هي تفاعلات الكحولات مع حمض الهيدروبروميك (HBr)، والتي ينتج عنها بروميدات الألكيل.

$$ROH + H^+ \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R\overset{+}{O}H_2$$

$$R\overset{+}{O}H_2 + Br^- \underset{K_2}{\overset{Slow}{\rightleftharpoons}} RBr + H2O$$

إن معدل التفاعل الكلي هو عبارة عن معدل تفاعل الخطوة الثانية، والتي تعتبر هي الخطوة البطيئة (R.D.S) ، كذلك فإن تركيز المركب الوسطي (ROH_2) يمكن أن يستدل عليه من تراكيز المتفاعلات، مع الأخذ في الاعتبار قيمة ثابت الاتزان.

$$K = \frac{[R\overset{+}{O}H_2]}{[ROH][H^+]}$$

$$[ROH_2] = K [ROH][H^+]$$

$$Rate = K_2K [ROH][H^+][Br^-]$$

ومن ضمن الطرق المتبعة لتحليل وتبسيط العبارات الحركية بهدف تسهيل استيعابها، هو ما يعرف بالحالة الثابتة (Steady state)، ولتوضيح افتراضات هذه الطريقة نأخذ التفاعل الافتراضي الآتي:

1) $$A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C$$

2) $$C + D \xrightarrow{K_2} E + F$$

وهنا في هذا التفاعل إذا كانت C عبارة عن حالة وسطية، أو مادة نشطة وغير ثابتة، فإن تركيزها سيكون منخفضا وبشكل مستمر، وهذا لأن معدل استهلاكها سيكون تقريبا مساويا لمعدل تكونها، وعليه فإنه من المنطقي كتابة المعادلة الآتية:

$$K_1[A] [B] = K_2 [C] [D] + K_{-1} [C]$$

ومنها:

$$[C] = K_1 [A] [B] / K_2 [D] + K_{-1}$$

ومن معادلة التفاعل (٢):

$$Rate = K_2 [C] [D]$$

وبالتعويض بقيمة [C]

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_2 [D] + K_{-1}$$

وإذا كانت الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S) فإن [D] تكون أكبر بكثير من K_{-1} وعليه فإن:

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_2 [D] = K_1 [A] [B]$$

أما إذا كانت الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل، فإن [D] تكون أصغر بكثير من K_{-1} وعليه فإن:

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_{-1}$$

ومن الأمثلة المعروفة على هذه الحالة هو تكاثف بنزوين (Benzoin Condensation).

1) PhCHO (A) + CN^- $\overset{K}{\rightleftharpoons}$ $phC^-(OH)(CH)$ (B)

2) $phC^-(OH)(CH)$ (C) + PhCHO (D) $\xrightarrow{K_2}$ $Ph-C(O^-)(H)-C(OH)(Ph)-CN$ (E)

وبما أن الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل، فإن معادلة المعدل تكون كما يلي:

$$Rate = K_2 [B] [A]$$

ومن المعادلة الأولى:

$$K = \frac{[B]}{[A][CN^-]}$$

$$\therefore \ [B] = K [A] [CN^-]$$

وبالتعويض بقيمة [B]

$$Rate = K_2 . K [A]^2 [CN^-]$$

$$Rate = K_3 [A]^2 [CN]$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن هذا التفاعل من الدرجة الثالثة، علما بأن:

$$K . K_2 = K_3$$

٣-١-٦ تأثيرات النظائر Isotope effects

النظائر هي ذرات لنفس العنصر ولكنها تختلف في الكتلة، ولذلك فإن خواصها الكيميائية تكون مختلفة، فمثلا تتبع النظائر نفس التفاعلات، ولكن بمعدلات أو سرعات مختلفة، وفي حالة التفاعلات المحتوية على اتزان فإن موقع الاتزان قد يتغير باستخدام نظير مختلف.

إن تغير معدل سرعة تفاعل معين، أو تغير موقع الاتزان لتفاعل ما نتيجة استبدال نظير بآخر تعرف بتأثير النظير (Isotope effect).

إن أكثر النظائر استخداما في مثل هذا النوع من الدراسات هي نظائر الهيدروجين، ويرجع ذلك إلى الفروق النسبية الكبيرة بينها في الكتل، فمن المعروف أن الديوتيريوم (D) (Deuterium) له ضعف كتلة البروتيوم (H) (Protium)، أما التريتيوم (T) (Tritium) فله كتلة تعادل ثلاث أضعاف كتلة البروتيوم، ونتيجة لهذه الفروق النسبية الكبيرة فإن قيم ما يعرف بتأثير نظير الهيدروجين ستكون كبيرة أيضا، مما يسهل عملية قياسها.

إن هذه الطريقة تعتبر من ضمن أهم الوسائل لدراسة ميكانيكيات التفاعلات العضوية، نظرا لما تقدمه من معلومات حول موقع التفاعل داخل الجزيئة، وحول تحديد ما يعرف بالخطوة البطيئة، وكمثال على ذلك نأخذ تفاعل أكسدة البنزالدهيد بواسطة محلول متعادل من البرمنجنات.

$$\text{Ph - CHO} \xrightarrow{MnO_4^-} \text{PhCOO}^-$$

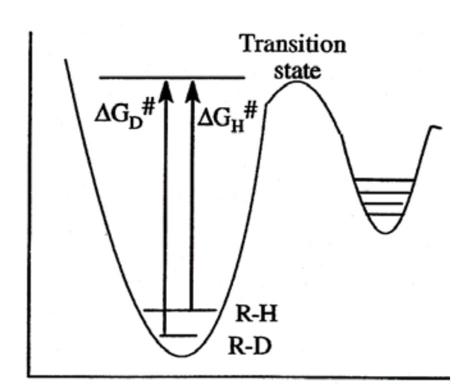
وهنا وعن طريق دراسة التأثير النظيري يمكن تحديد ما إذا كان كسر الرابطة C –H يتم خلال الخطوة البطيئة أم خلال خطوة أخرى، وبدراسة نفس التفاعل على البنزالدهيد المحتوي على الديوتيريوم في مجموعة الألدهيد، وتحت نفس الظروف وجد أن الأخير يتأكسد بشكل أبطأ وبما يعادل ٧,٥ ضعفا، وهذا يعني أن ($K_H / K_D = 7.5$).

$$\text{Ph - CDO} \xrightarrow{MnO_4^-} \text{PhCOO}^-$$

ومما سبق نستطيع القول أن كسر الرابطة C–H في هذا التفاعل يتم في الخطوة البطيئة، وتم استنتاج ذلك من القيمة العالية لـ (K_H / K_D)، وفي مثل هذه الحالة يمكن القول أن هذا التفاعل يظهر تأثير كيناتيكي نظيري أولي أو اختصارا (تأثير نظيري أولي) (Primary Isotope Effect)، وتعكس كلمة أولي هنا، حقيقة أن

الرابطة التي يتم كسرها في التفاعل وبالتحديد في الخطوة البطيئة، هي مرتبطة مباشرة بالنظير، وليست مجاورة له، كما سيتم إيضاح ذلك لاحقا.

إحدى النظريات تعلل التغير في سرعة التفاعل بتغيير النظير، إلى التغير في طاقة التنشيط للجزيئة، إن كل رابطة C–H في الجزيئة لها اهتزاز (Vibration) خاص بها، وهذا الاهتزاز يساهم بقيمة معينة من الطاقة في الطاقة الكلية للجزيئة والتي تعرف بطاقة نقطة الصفر (Zero-point energy)، إن تغيير إحدى الروابط في الجزيئة من C–H إلى C–D مثلا، يعني تغييرا في طاقة نقطة الصفر لهذه الجزيئة وذلك لأن طاقة اهتزاز الرابطة C–H تختلف عن طاقة اهتزاز الرابطة C–D وبالتالي فمن المتوقع أن تكون طاقة التنشيط (ΔG) اللازمة لتفاعل الجزيئة R–H تختلف عن تلك اللازمة لتفاعل الجزيئة R–D ، كما هو موضح في الشكل الآتي:



الشكل (١١) يوضح اختلاف طاقات نقطة الصفر للجزيئات المحتوية على البروتيوم والديوتيريوم

يمكن أن يظهر تأثير النظير (Isotope effect) حتى ولو كانت ذرة الهيدروجين المستبدلة ليست متضمنة بشكل مباشر في التفاعل، وعادة ما تكون قيم هذا النوع

من التأثيرات النظيرية، أقل من تلك الخاصة بالتأثيرات النظيرية الأولية، ويعرف هذا النوع بالتأثير النظيري الحركي الثانوي (Secondary Kinetic Isotopeeffect) وعادة ما تتراوح قيمه بين (١,٥ - ٠,٧)، كما يمكن تقسيم التأثيرات النظيرية الثانوية إلى عدة أنواع، اعتمادا على موقع ذرة الهيدروجين المستبدلة بالنظير بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك التأثير النظيري الثانوي ألفا، وهو ما يحدث عند دراسة تأثيري النظير لتفاعل التحلل المائي للمركب P-methyl benzyl chloride تحت ظروف S_N^1 ، حيث وجد أن قيمة K_H/K_D تساوي ١,٣.

$$p\text{-}CH_3C_6H_4\text{-}CH_2Cl \xrightarrow[CF_3CH_2OH]{H_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4\text{-}CH_2OH$$

أما في حالة التأثير النظيري الثانوي من النوع بيتا، فيكون الاستبدال بالديوتيريوم لذرة الهيدروجين المرتبطة بالموقع بيتا بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على هذه الحالة، هو تفاعل التحلل بالمذيب (Solvolysis) لبروميد الأيزوبروبيل، والذي كانت فيه قيمة K_H/K_D تساوى ١,٣٤ .

$$(H_3C)_2CH-Br + H_2O \xrightarrow{K_H} (H_3C)_2CH-OH$$

$$(D_3C)_2CH-Br + H_2O \xrightarrow{K_D} (D_3C)_2CH-OH$$

وتفسر قيمة K_H/K_D في هذا المثال اعتمادا على تداخلات الترافق الفوقي (Hyperconjugation)، بين ذرة الكربون التي تم الاستبدال فيها بالديوتيريوم وذرة الكربون التي يتم عليها التفاعل، والتي توجد في هذا المثال على هيئة أيون كربون موجب كمركب وسطي، فكلما زادت قوة الرابطة بين ذرة الكربون بيتا وذرة الهيدروجين (أو النظير)، قلة عملية الترافق الفوقي وبالتالي قلة سرعة التفاعل والعكس بالعكس.

$$\mathrm{H-C-\overset{+}{C}} \longleftrightarrow \mathrm{H^{+}}\ \mathrm{C{=}C}$$ (الترافق الفوقي بشكل أعلى)

$$\mathrm{D-C-\overset{+}{C}} \longleftrightarrow \mathrm{D^{+}}\ \mathrm{C{=}C}$$ (الترافق الفوقي بشكل أقل)

٣-٢ الدراسات غير الحركية:

وتشمل العديد من الطرق والتجارب منها:

٣-٢-١ فصل وتعريف المركبات الناتجة:

Isolation and identification of products

من أهم المعلومات الأساسية عن التفاعلات العضوية هي التي يتم الحصول عليها عن طريـق فصـل وتحديد تراكيب المركبات الناتجة، وربط هذه المعلومات مع تلك المعروفة عن المركبات الداخلة في التفاعل (Reactants)، كذلك فإنه في حالـة تكـون أكـثر مـن مركـب نـاتج (وهـذا مـا يحـدث في معظـم التفـاعلات العضوية)، فإن تحديد نسبة هذه النواتج بالإضافة إلى تراكيبها، يعطى العديد من المعلومات الهامـة حـول ميكانيكية التفاعل المدروس.

وكمثال، فإن تفاعل بارا كلوروطولوين مع أيون الأميد (NH_2^-) في الأمونيا السائلة لا يعطي فقط المركب المتوقع باراتولويدين، ولكن يعطي أيضا المركب غير المتوقع ميتاتولويدين، والذي يعتبر هنا هو الناتج الأساسي.

CH_3 / Cl $\xrightarrow[\text{Liquid } NH_3]{NH_2^-}$ CH_3 / NH_3 + CH_3 / NH_3

Expected

Unexpected (main product)

هنا نستطيع القول أن الناتج غير المتوقع (ميتاتولويدين)، لا يمكن أن يتكون عن طريق تفاعل استبدال الكتروفيلي أروماتي عادي، وهذا يشير إلى وجود ميكانيكية أخرى تؤدي إلى تكون ناتجين، هما مشتقي الميتا والبارا تولويدين.

كذلك من الأمثلة التي توضح أهمية تحديد المركبات الناتجة هو تفاعل كلورة (Chlorination) التولوين، حيث وجد أنه إذا تم التفاعل في الطور الغازي وفي وجود الضوء ($h\upsilon$)، فإن الناتج يكون هو البنزيل كلوريد، أما إذا تم إجراء التفاعل في الطور السائل وفي وجود حامل للهالوجين، فإن الناتج سيكون عبارة عن مشتقي الأورثو والبارا كلورتولوين، وهذا يشير وبوضوح إلى أن هناك ميكانيكية مختلفة تعمل في كل حالة.

CH_3 + Cl_2 $\xrightarrow[\text{gas phase}]{h\nu}$ CH_2-Cl

CH_3 + Cl_2 $\xrightarrow{ALCl_3}$ CH_3 / Cl + CH_3 / Cl

٣-٢-٢ فصل والاستدلال على المركبات البينية:

Isolation and testing possible intermediates

المركب البيني هو ذلك الكيان الذي يتكون من المواد المتفاعلة، وهذا الكيان يتحول في نهاية التفاعل إلى النواتج، في بعض الحالات يمكن فصل أو الاستدلال على هذه المركبات البينية، وهذا بدوره يعطي معلومات مهمة على ميكانيكية التفاعل وعلى خطوات تحول المواد المتفاعلة إلى النواتج.

وكمثال على ذلك تفاعل هوفمن (Hofmann)، والذي يتم فيه تحول الأميدات إلى أمينات، فقد أمكن في هذا التفاعل فصل كل من N-bromoamide (RCONHBr) والأيزوسيانات (Isocyanate) (R-N=C=O)، كذلك أمكن الاستدلال على وجود الأيون $RCONBr^-$.

$$RC(=O)NH_2 \xrightarrow{Br_2 \backslash OH^-} R\text{-}NH_2$$

وعليه يمكن كتابة تفاعل هوفمن كالآتي:

$$RC(=O)NH_2 \xrightarrow[-HBr]{Br_2 \backslash OH^-} RC(=O)NHBr \xrightarrow{OH^-} RC(=O)\ddot{N}^-Br \xrightarrow{-Br^-} R-N=C=O \xrightarrow{H_2O} CO_2 + R-NH_3$$

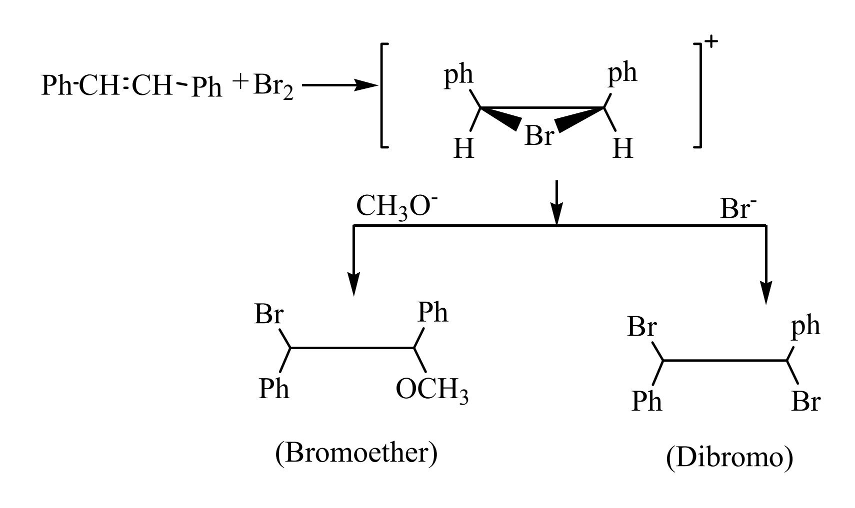
وكمثال آخر فقد أمكن إثبات وجود المركب الوسطي كلوريد الإيمين (Imine chloride) في تفاعل (Hoesch)، والذي يحدث بين الكلوروأسيتو نيتريل (Chloro acetonitrile) والريزوسينول في وجود حمض الهيدروكلوريك، وهنا يمكن القول أن كلوريد الإيمين يتكون من تفاعل HCl مع مشتق النيتريل سابق الذكر، كذلك فإن هذا المركب الوسطى يتحول إلى الإيمين هيدروكلوريد الناتج بتفاعله مع الريزوسنول.

$$ClCH_2-C\equiv N + HCl + \text{(resorcinol)} \rightarrow \text{Iminehydrochloride} \xrightarrow{HOH / H^+} \text{2,4-dihydroxyphenyl-}C(=O)-CH_2Cl$$

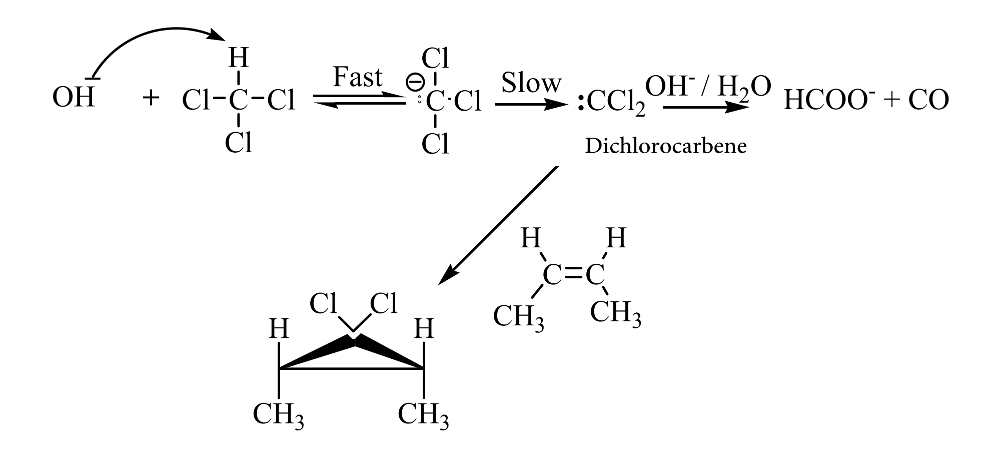
$$ClCH_2-\overset{+}{C}=NH\ \overset{-}{Cl} + \text{(resorcinol)} \rightarrow \text{Iminehydrochloride}\ (\overset{-}{Cl}\ H_2\overset{+}{N}=C(Ar)-CH_2Cl)$$

Iminehydrochloride

وفي بعض الأحيان يستدل على وجود المركب البيني عن طريقة اصطياده (Trapping) بواسطة كاشف معين، أو عن طريق تكون ناتج جانبي يدل على وجود هذا المركب البيني. وكمثال على ذلك إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، والتي من المعروف أنها تتم عبر تكون مركب وسطي يعرف بأيون السيكلوبرومونيوم (Cyclobromonium ion)، إن هذا الأيون يمكن أن يتفاعل مع أيون البروميد السالب ليعطي ناتج الإضافة ثنائي البروم، أو أن يتفاعل مع أيون سالب آخر موجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج آخر، فمثلا وحيث أن هذا التفاعل عادة ما يجرى في مذيبات قطبية مثل الميثانول فقد لوحظ أن أيون البرومونيوم الحلقي قد يتفاعل مع أيون الميتوكسيد الموجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج جانبي، وكمثال على ذلك تفاعل البروم مع الأستيلبين (Stilpene) في الميثانول كمذيب، فلقد ثبت تكون مشتق البرومو إيثر بالإضافة إلى ثنائي البروم، ويمكن تفسير تكون الإيثر من تفاعل أيون البرومونيوم الحلقي مع الميثانول.



وكمثال آخر على عملية اصطياد المركب البيني نجدها في تفاعل التحلل المائي (Hydrolysis) للكلوروفورم في وجود قاعدة قوية، حيث وجد أن المركب البيني المتكون هو ثنائي كلوروكاربين (Dichlorocarbene) ($:CCl_2$)، والذي يمكن اصطياده باستخدام المركب الألكيني سس-٢- بيوتين حيث يتفاعل الأخير مع المركب الوسطي المذكور ليعطي مشتق ثنائي كلورو سيكلوبروبان.



٣-٢-٣ الوسم النظيري: **Isotopic labeling**

أمكن الحصول على معلومات هامة جدا عن ميكانيكيات العديد من التفاعلات، وذلك اعتمادا على استخدام جزيئات للمواد المتفاعلة تحتوي على نظائر لبعض العناصر الموجود ضمنها، فمثلا أمكن تتبع تفاعل التحلل الأمونيومي (Ammonolysis) للكلوروبنزين، والذي تم باستخدام كلوروبنزين يحتوي على نظير الكربون، وتبين أن الأمينوبنزين الناتج تكون فيه مجموعة الأمين إما مرتبطة بذرة الكربون الموسومة نظيريا والتي كانت مرتبطة بها ذرة الكلور، أو بذرة الكربون المجاور لها، واعتمادا على هذه المعلومات أمكن اقتراح ووضع ميكانيكية تحتوي على المركب الوسطي البنزاين (Benzyne)، كما هو موضح أدناه:

$NH_2^{\ominus}$ / NH_3

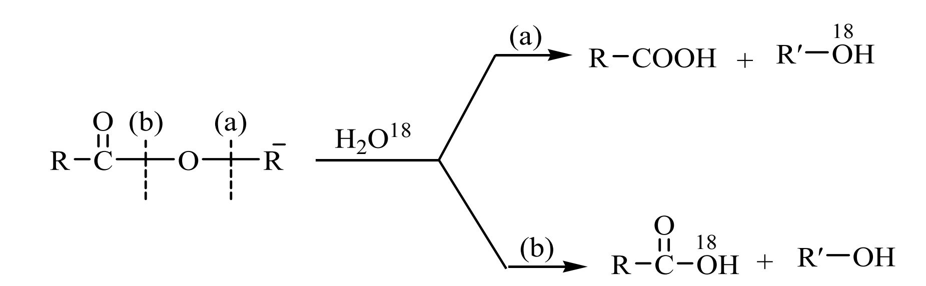
-HCl

NH_3

NH_3 + NH_2

[Benzyne intermediate]

كذلك من ضمن الأمثلة التي تمت دراستها بالوسم النظيري هو تفاعل التحلل المائي للاسترات.



في تفاعلات التحلل المائي للاسترات والتي ينتج عنها أحماض كربوكسيلية وكحولات، فإنه يمكن نظريا أن يحدث كسر للرابطة إما بين مجموعة الأسيل والأكسجين (الكسرb)، أو كسر الرابطة بين مجموعة الألكيل والأكسجين (الكسرa) وفي كلا الحالتين يكون الناتج هو حمض كربوكسيلي وكحول.

ومن دراسة هذا التفاعل باستخدام ماء يحتوي على نظير الأكسجين (O^{18}) تبين أن معظم الاسترات تنتج أحماضا تحتوي على نظير الأكسجين (O^{18})، وهذا يدل على أن المسار b هو الذي يحدث عمليا.

كذلك أمكن وضع ميكانيكية للتفاعل المعروف بتعدل كلايزن أو (إعادة ترتيب كلايزن) (Claisen rearrangment)، بناءا على الدراسات التي أجريت باستخدام النظائر، حيث أجري التفاعل على المركب Allyl-P-cresyl ether الموسوم نظريـا عند ذرة الكربون ألفا، وعند إجراء عمليـة أكسدة للمركب الناتج (Allyl cresol) لوحظ أن الفورمالدهيد الناتج لا يحتوي على نظير الكربون، وأن الناتج الرئيسي وهو المشتق الألدهيدي للباراكريسول يحتوي على نظير الكربون (ذرة الكربون الموسومة نظيريا)، وعلى هذا الأساس أمكن وضع الميكانيكية الآتية:

Allyl - P - Cresyl ether

Allyl Cresol

Δ

[O]

HCHO

٣-٢-٤ الدراسات الفراغية: **Stereochemical studies**

في الكثير من الأحيان تساعد الدراسات الفراغية للمركبات الداخلة في التفاعل والمركبات الناتجة منـه على توقع ميكانيكية معينة واستبعاد أخرى.

ومن الأمثلة المعروفة والتي أعتمد على الدراسات الفراغية لتحديد ميكانيكية التفاعل فيها، هو تفاعل إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، مثلما يحدث في حالة إضافة البروم إلى السيكلوبنتين، حيث وجد أن هذا التفاعل يعطي فقط ترانس

ثنائي برومو سيكلوبنتان، ولا يتكون الأيزومر الآخر سس، ومن هنا أمكن افتراض الميكانيكية المعروفة والتي تحتوي على أيون البرومونيوم الحلقي.

وكمثال آخر مساهمة الدراسات الفراغية في إثبات وتوضيح ما يحدث في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون الألفاتية S_N^1 و S_N^2 ، وهنا تجدر الإشارة إلى أن هناك بعض التفاعلات التي تكون مصحوبة بانقلاب في الهيئة الفراغية (Inversion of configuration)، وهذه التفاعلات هي التي تكون فيها الهيئة الفراغية للمواد المتفاعلة مختلفة عن الهيئة الفراغية للمواد الناتجة، مثلما يحدث في التفاعلات التي تسير بميكانيكية S_N^2 ، أما عندما يكون للمواد الناتجة من التفاعل نفس الهيئة الفراغية للمواد الداخل فيه، فيقال هنا أن التفاعل محتفظ بالهيئة الفراغية (Retention of configuration)، وكمثال على ذلك ما يعرف بتعدد (Wolff)، والذي يتضمن تحول المركب Sec-butyldiazomethly keton إلى 3-methyl valeric acid.

$$\underset{\underset{\text{Me}}{|}}{\text{Et}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}}\underset{(a)}{-}\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}-\text{CHN}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Ag}^+} \underset{\underset{\text{Me}}{|}}{\text{Et}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}}\underset{(b)}{-}\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{N}_2$$

فقد وجد في هذا التفاعل أن المواد الناتجة لها نفس الهيئة الفراغية للمواد الداخلة، وهذا يعنى أن التفاعل يسير مع الاحتفاظ بالهيئة الفراغية، وهذا بدوره يشير إلى أن كسر الرابطة a وتكون الرابطة b، يتم من نفس الجهة بالنسبة لمجموعة البيوتيل الثانوية.

الفصل الرابع

الاستبدال الإلكتروفيلي على الأنظمة الأروماتية

ويتضمن هذا الفصل:

الإستبدال الإلكتروفيلي على الأنظمة الأروماتية:

Electrophilic aromatic substitution

إن أغلب تفاعلات الاستبدال على الأنظمة الأروماتية تسير عبر ميكانيكية إلكتروفيلية، وهذا يعنى أن الكيان الذي يهاجم الحلقة الأروماتية عادة ما يكون إلكتروفيلا (Electrophil)، سواء أكان حاملا لشحنة موجبة، أو جزئ مستقطب، ويرجع السبب في مهاجة الحلقات الأروماتية بالباحثات عن الشحنة الموجبة، إلى وجود الكثافة الإلكترونية π غير المتموضعة (Delocalized π electrons)، والتي تعتبر أيضا من أهم أسباب وجود الخاصية الأروماتية (Aromaticity) لهذه الطائفة من المركبات، كذلك ومما تجدر الإشارة إليه أن المركبات الأروماتية يمكن أن تتفاعل عبر مسار استبدال نيوكلوفيلي، وهنا يشترط وبشكل عام أن يحتوى المركب الاروماتي على مجاميع ساحبة قوية للإلكترونات، بالإضافة إلى أن ظروف التفاعل (Reaction conditions) في هذه الحالة تختلف وبشكل كبير عن الحالة الأولى، أيضا فإن المجموعات المستبدلة هنا عادة ما تكون مجموعات ذات تأثير حثي ساحب.

ويشمل الاستبدال الالكتورفيلي الاروماتى العديد من التفاعلات، والتي تعتبر ذات أهمية كبيرة في مجال التخليق العضوي نذكر منها ما يلي:

الألكلة (Alkylation) وتتضمن إدخال مجموعة R- على النظام الأروماتي.

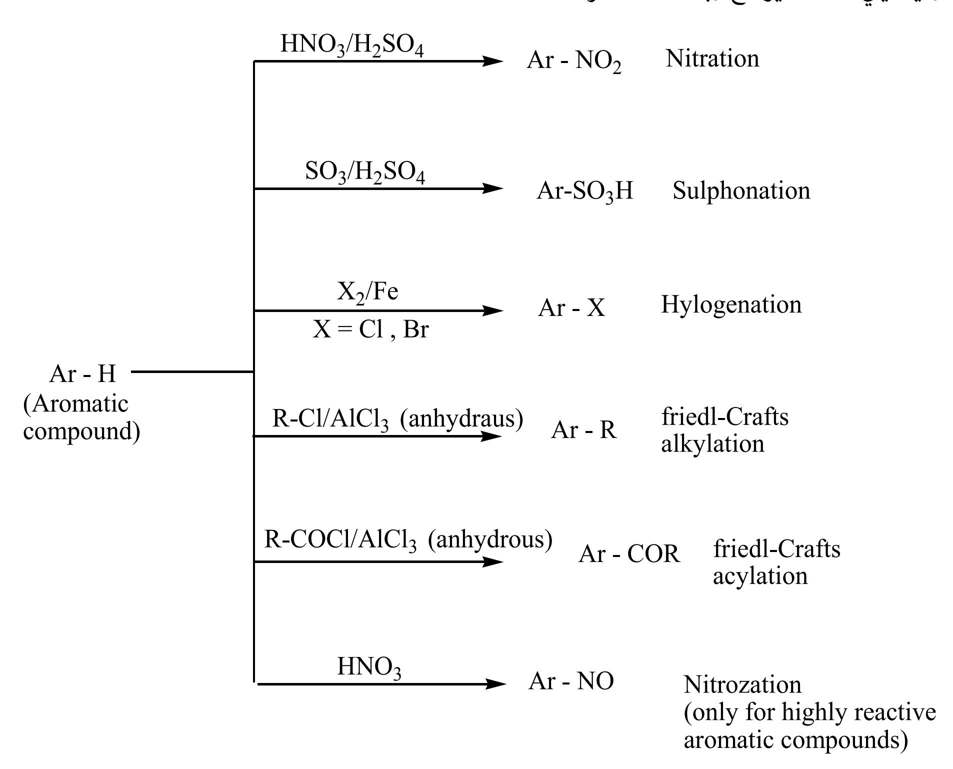
الأسيلة (Acylation) وتتضمن إدخال مجموعة COR- على النظام الأروماتي.

النيترة (Nitration) وتتضمن إدخال مجموعة NO_2- على النظام الأروماتي.

النترزة (Nitrozation) وتتضمن إدخال مجموعة NO- على النظام الأروماتي.

تكوين مركبات الآزو (Diazotization).

وفيما يلي مخطط يوضح وبشكل مختصر هذه التفاعلات:



تعتبر ميكانيكية الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي هي نفسها لجميع المركبات الأروماتية، كذلك فإن هذه الميكانيكية لها نفس الخطوات تقريبا في أغلب التفاعلات سابقة الذكر، وفي أغلب هذه التفاعلات يكون الالكتروفيل المهاجم هو عبارة عن أيون موجب، أو جزئ مستقطب في بعض الأحيان، وضمن خطوات الميكانيكية فإن الالكتروفيل يهاجم الحلقة ويرتبط بها عن طريق زوج إلكتروني π من الحلقة، ليعطي أيون كربونيوم يعرف بالمعقد سجما (σ-complex)، وهو عبارة عن أيون ذو نشاط عالي، ويمكن لهذا الأيون أن يزيد من استقراره عن طريق فقد بروتون أو فقد E^+ كما هو موضح فيما يلي:

1) Benzene + E^+ → (Slow) [arenium ion resonance structures ↔ ↔] → resonance hybrid

2) arenium ion → (Fast) → substituted benzene (E)

وفي الغالب أن الخطوة الثانية أسرع من الخطوة الأولى، وعليه فإن الخطوة الأولى هي المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S)، وبالتالي فإن هذا التفاعل يعتبر من الدرجة الثانية، ومن ضمن الدراسات التي أجريت على هذا النوع من التفاعلات بهدف تحديد الخطوة البطيئة، هي دراسة التأثير النظيري (Isotope effect)، حيث أجريت العديد من التفاعلات بهدف تحديد الخطوة البطيئة مثل الألكله، النيترة والبرومه، على مجموعة من المركبات المحتوية على نظائر مثل التريتيوم أو الديوتيريوم والتي كان مستهدف استبدالها ومقارنة سرعة هذه التفاعلات بتلك للمركبات العادية المحتوية على الهيدروجين، وكانت النتيجة أن سرعة التفاعل لم تتغير أي أن (KH/KD = 1) ، وهذا يدل على أن سرعة التفاعل الكلية تعتمد على خطوة ارتباط الالكتروفيل مع الحلقة الأروماتية، وأن الخطوة التي تليها والمتضمنة لفقد البروتون، هي عبارة عن خطوة سريعة لا تؤثر على معدل التفاعل.

٤-١ النيترة: Nitration

إن أغلب المركبات الأروماتية يمكن أن يجرى لها تفاعل النيترة، وفي الغالب ما يستخدم مخلوط من حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين لإجراء هذا التفاعل.

$$Ar-H + HNO_3/H_2SO_4 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$$

وفي بعض الحالات وخاصة مع المركبات الأروماتية النشطة، يمكن إجراء هذا التفاعل باستخدام حمض النيتريك فقط، وفي كل الأحوال ثبت أن الأيون المهاجم هو NO_2^+ (Nitronium Ion) والذي يتكون كما يلي:

$$HNO_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} H_2O-NO_2 \xrightleftharpoons{H_2SO_4} H_3O + HSO_4^- + NO_2^+$$

$$\text{Or } 2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2NO_3^- + 2H_2O$$

$$\text{Or } N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^-$$

1) Benzene + NO_2^+ $\xrightarrow{\text{Slow}}$ arenium ion (ring +, with H and NO_2)

2) arenium ion (ring +, with H and NO_2) $\xrightarrow{\text{Fast}}$ nitrobenzene ($C_6H_5NO_2$)

٤-٢: السلفنة: Sulphonation

يعتبر تفاعل السلفنة من أهم وأوسع التفاعلات استعمالا، ويمكن أن يتم هذا التفاعل باستخدام حمض الكبريتيك المركز أو المدخن (Fuming) أو ثالث أكسيد الكبريت (SO_3)، وتشير أغلب الدراسات إلى أن الالكتروفيل المهاجم في هذا

التفاعل هو SO_3 وليس SO_3H^+، حيث أن ذرة الكبريت في هذه الجزيئة تعتبر ذات نقص في الكثافة الإلكترونية كما هو موضح أدناه:

$$^{-\delta}O{=}S(\overset{..}{=}O^{-\delta})(\overset{..}{=}O_{-\delta})\ {+}{+}{+}\delta$$

ويمكن أن يعبر عن ميكانيكية سلفنة البنزين كما يلي:

$$2H_2SO_2 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O + H\bar{S}O_4$$

$$C_6H_6 + SO_3 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C_6H_6^{+}(H)(SO_3^-) \overset{K_2}{\rightleftharpoons} C_6H_5SO_3^- \xrightarrow{H^+} C_6H_5SO_3H$$

وبالرجوع إلى الميكانيكية نلاحظ أن كل خطواتها عبارة عن اتزان، بما في ذلك الخطوة الأولى والتي تتضمن تكون SO_3 من حمض الكبريتيك، لذلك فإن التفاعل الكلي هو عبارة عن تفاعل عكسي يتضمن حالة اتزان أيضا.

ومن الدلائل التي تشير إلى أن الإلكتروفيل المهاجم في تفاعل السلفنة هو SO_3 ما يلي:

١- معدل التفاعل باستخدام SO_3 أكبر مما هو في حالة استخدام H_2SO_4، كذلك لوحظ وجود تناسب طردي بين معدل التفاعل وتركيز SO_3.

٢- من دراسة التفاعل العكسي (Desuphonation)، وجد أن المادة المتفككة هي الأيون $ArSO_3^-$ وليس $ArSO_3H$ ، وهذا يدل على أن الالكتروفيل المهاجم هو SO_3.

٣- من المعروف أنه في حالة استخدام D_2SO_4 فإن تركيز SO_3D^+ يكون أكبر من تركيز SO_3H^+ في حالة استخدام H_2SO_4، وعليه، إذا كان الالكتروفيل المهاجم

هو SO_3H^+ فإن تفاعل السلفنة سيكون أسرع في حالة استخدام D_2SO_4 ، ولكن عمليا وجد العكس.

٤-٣ نزع مجموعة السلفونيل (البرتنة)　　Desulphonation (Protonation)

يتم هذا التفاعل عن طريق تسخين حمض السلفونيك الاروماتي مع محلول مائي لحامض معدني، وعادة ما يجرى التفاعل عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ – ١٨٠ درجة مئوية، وينتج عن ذلك استبدال مجموعة السلفونيل ($-SO_3H$) بذرة هيدروجين، ويمكن النظر إلى هذا التفاعل على أنه عملية عكسية لتفاعل السلفنة.

$$Ph - H + H_2SO_4 \xrightleftharpoons{H^+} Ph - SO_3H + H_2O$$

وبالرجوع إلى أسس الاتزان الكيميائي للتفاعلات العضوية، يمكن أن نجعل هذا التفاعل ينزاح إلى الاتجاه المرغوب فيه، فإذا كان تفاعل السلفنة هو المرغوب أي إزاحة التفاعل ناحية اليمين فيجب هنا استخدام كمية زائدة (excess) من حمض الكبريتيك المركز أو المدخن، كذلك فإن عملية سحب الماء من التفاعل وبشكل مستمر تعمل على إزاحة الاتزان ناحية اليمين. أما إذا كان الهدف إجراء تفاعل نزع لمجموعة السلفونيل من المركب الاورماتي، فإنه يتوجب استخدام تركيز منخفض من الحمض، وكذلك العمل على فصل الهيدروكربون الناتج من التفاعل، وعادة ما يتم ذلك باستخدام التقطير البخاري (Steam distilation).

٤-٤ الهلجنة:　　Halogenation

يمكن برومة أو كلورة المركبات الأروماتية عن طريق معاملتها بالبروم أو الكلور في وجود عامل حفاز مثل $FeCl_3$، $FeBr_3$، $ZnCl_2$ أو I_2، ويكمن دور العامل الحفاز والذي يعتبر من أحماض لويس في تحفيز عملية حدوث درجة من الاستقطاب

في جزيئة الهالوجين، وبالتالي يساعد في ارتباط النهاية أو الطرف الموجب لجزيئة الهالوجين، مع ذرة الكربون في النظام الأروماتي، كذلك يساعد حامض لويس في إزاحة أو فقد أيون الهاليد لتكوين المعقد سجما (σ-complex).

$$1)\quad Br-Br + FeBr_3 \rightleftharpoons Br_3\overset{-}{Fe}-\overset{+}{Br}-Br$$

$$2)\quad Br_3\overset{-}{Fe}-\overset{+}{Br}-Br + C_6H_6 \xrightarrow{Slow} C_6H_5^{+}(H)(Br) + FeBr_4^-$$

$$3)\quad C_6H_5^{+}(H)(Br) + FeBr_4^- \xrightarrow{Fast} C_6H_5Br + HBr + FeBr_3$$

كذلك ومن جهة أخرى يعمل الأيون $FeBr_4^-$ المتكون من $FeBr_3$ ، على إزاحة البروتون من المعقد سجما ليعطي الناتج.

وفي بعض الحالات، فإن تفاعل الكلورة أو البرومة يمكن إجراءه في غياب حامض لويس، إذا ما كان المركب المراد هلجنته نشطا، مثل الفينولات، أو الأمينات، ويتم التفاعل هنا عن طريق حدوث استقطاب لجزيئة الهالوجين بتأثير المركب الأروماتي نفسه.

OH
Cl - Cl
+δ -δ
+OH
H Cl - Cl
+OH
H Cl - Cl
+ Cl⁻
OH
HCl +
Cl

٤-٥ الكله فريدل – كرافت: **Friedel - crafts alkylation**

من أهم عوامل الألكله في هذا النوع من التفاعلات هي هاليدات الألكيل والتي تستخدم في وجود أحماض لويس، كذلك يمكن استخدام الكحولات، والألكينات في وجود حوامض بروتونية.

يعمل حامض لويس على زيادة استقطاب الرابطة C-X في هاليدات الألكيل وفي بعض الأحيان يكون الالكتروفيل المهاجم هو الكاربوكاتيون الناتج من التأين الكلي لـ R-X ، وهذا يحدث في حالة ما يكون الكربوكاتيون الناتج مستقر بشكل كافي.

1) $Me_3C{-}Br \xrightarrow[\text{anlydrous}]{AlBr_3} Me_3C^{+}\ AlBr_4^{-} \xrightarrow{C_6H_6}$ (H)(CMe₃)-arenium ion $AlBr_4^{-}$

2) arenium ion (H, CMe₃) $AlBr_4^{-} \xrightarrow{\text{Fast}} C_6H_5{-}CMe_3 + AlBr_3 + HBr$

أما في حالة ما إذا كان الكربوكاتيون المحتمل تكونه ذو استقرار منخفض فإنه من المنطقي توقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم هو عبارة عن جزيء مستقطب.

1) $C_6H_6 + H_3\overset{+\delta}{C}{-}\overset{-\delta}{Cl}\ \ AlCl_3 \xrightarrow{\text{Slow}}$ arenium ion (H, CH_3) $ALCl_4^{-}$

2) arenium ion (H, CH_3) $ALCl_4^{-} \xrightarrow{\text{Fast}} C_6H_5CH_3 + HCl + AlCl_3$

وفي حالة استخدام الألكينات لعملية الألكله تحت ظروف تفاعل فريدل – كرافت، فإنه من الضروري استخدام حامض بروتوني وذلك لتكوين كاربوكاتيون يمكنه مهاجمة الحلقة الأروماتية.

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5-CH(CH_3)_2$$

ومـن الحقـائق الواجـب مراعاتهـا في تفاعـل الألكلـه، هـو إمكانيـة حـدوث عمليـة إعـادة الترتيـب (Rearrangement) للكاربوكاتيونات الأقـل اسـتقرارا إلى الأكـثر اسـتقرارا، وهـذا مـا يفسر تكـون المركـب t-amylbenzene كناتج ألكله البنزين باستخدام Neopentyl chloride.

$$C_6H_6 + H_3C-C(CH_3)_2-CH_2Cl \xrightarrow{AlCL_3} C_6H_5-C(CH_3)_2-CH_2CH_3$$

ونتيجة لمصاحبة عملية إعادة الترتيب لتفاعلات الألكله باستخدام هاليدات الألكيل الأولية، فإن مركبات n-alkyl Benzene تحضر عادة عن طريق تفاعل الأسيلة متبوعا باختزال المركب الناتج باستخدام تفاعل Clemmensen أو Wolff-kishner.

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow[anhydrous]{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \text{ (يتكون)}$$

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow[anhydrous]{AlCl_3} C_6H_5-CH_2CH_2CH_3 \text{ (لا يتكون)}$$

$$C_6H_6 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow[\text{anhydrous}]{AlCl_3} C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Clemmensen}]{Zn(Hg) / HCl} \text{ or } \xrightarrow[\text{Wolff - Kishner}]{N_2H_4 / KOH} C_6H_5\text{-}CH_2CH_2CH_3$$

ومن الاستعمالات الهامة لتفاعل فريدل - كرافت علاوة على التخليقات العضوية المختلفة، هو استعماله في تكوين الحلقات، وفي غالب الأحيان يتم ذلك بتسخين المركب الأروماتي المحتوي على ذرة الهالوجين في المكان المناسب مع $AlCl_3$ لا مائي، وكمثال على ذلك تحضير الترالين.

$$C_6H_5\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{anhydrous}]{AlCl_3 / \Delta} \text{Tetralin}$$

٤-٦ أسيلة فريدل - كرافت: **Friedel-crafts acylation**

تعتبر أسيلة فريدل - كرافت من أهم الطرق لتحضير الكيتونات الأريلية (Aryl-Ketones)، والكواشف المستخدمة هنا ليست فقط هاليدات الأسيل، وإنما يمكن استخدام الانهيدريدات والكيتونات، ويتم تفاعل الأسيلة في وجود عامل مساعد هو حمض لويس، وهو نفسه المستخدم في الألكله، ومن الممكن أن يتم تفاعل فريدل - كرافت داخل الجزيئة نفسها، وهذا يحدث غالبا في تفاعلات قفل الحلقات.

$$\text{3-phenylpropanoyl chloride} \xrightarrow[\text{anhydrous}]{AlCl_3 / \Delta} \text{1-indanone}$$

وأغلب الدلائل تشير إلى أن الالكتروفيل المهاجم في تفاعلات الأسيله هو أيون الاسيليوم (Acylium ion).

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \;+\; ALCl_3\ (\text{anhydrous}) \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{+}{C}}} \;+\; ALCl_4^-$$

كذلك توجد العديد من الدلائل التي تشير إلى أن هذا الأيون يمكن أن يكون موجودا على هيئة معقد مع حامض لويس.

1) $$C_6H_6 + R-\overset{\overset{-d}{O:}}{\overset{\|}{\underset{+d}{C}}}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} [C_6H_6^+]\text{(H)}-\overset{O-AlCl_3}{\underset{Cl}{C}}-R \longrightarrow [C_6H_6^+]\text{(H)}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

2) $$[C_6H_6^+]\text{(H)}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow{\text{Fast}} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \;+\; AlCl_3 \;+\; HCl$$

وفي بعض الحالات، وخاصة عندما تكون مجموعة R في RCO ذات تفرع فمن الممكن أن تحدث عملية فقد لجزيئة أول أكسيد الكربون (Decarboxylation) مصحوبة بتكون كاربوكاتيون (عادة ثلثي)، مما يؤدي إلى حدوث عملية الكله بدلا من الأسيله، ويحدث هذا أحيانا على شكل تفاعل جانبي، ومن الأمثلة على ذلك ما يحدث في حالة استخدام ثلاثي ميثيل كلوريد الأسيتيل (Trimethyl acetylchloride)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}COCl \xrightarrow{AlCl_3} \left[Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \right]^+ AlCl_4^- \longrightarrow Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}^+ + CO$$

$$\xrightarrow[AlCl_3]{Ar-H} Ar-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-Me + HCl + AlCl_3$$

ومن الملاحظات الهامة، أن عملية التحول من أيون الأسيليوم إلى كاربوكاتيون الكيلي تقل في حال أسيله المركبات الأروماتية النشطة، ويفسر هذا على أساس أن المركب الأروماتي النشط يتفاعل مع أيون الأسيليوم قبل حدوث عملية فقد لأول أكسيد الكربون، أي قبل تحول أيون الأسيليوم إلى كاربوكاتيون الكيلي وثاني أكسيد كربون، وكمثال على ذلك تفاعل ثلاثي ميثيل كلوريد الأسيتيل مع كلا من البنزين، التولوين، الأنيزول في وجود $AlCl_3$، حيث وجد أن نسبة CO المتكونة كانت ٩٠، ٥٠، ١٠% على الترتيب.

٤-٧ النترزة: Nitrosation

يتضمن تفاعل النترزة معالجة المركب العضوي بحمض النيتروز (Nitrous acid) (HNO_2)، والذي يمكن الحصول عليه بتأثير الأحماض المعدنية على نتريت الصوديوم (Sodium nitrite)، ولا تستجيب كل المركبات العضوية لهذا التفاعل بنفس الطريقة، بل نجد أنها تختلف في موقع التفاعل، والنواتج المتكونة منه، فالأمينات الأروماتية الأولية تعطي المركبات المعروفة بأملاح الدايازونيوم (Diazonium salts)، والتي لها أهمية كبيرة في عمليات التخليق العضوي.

$$Ar - NH_2 + NaNO_2 / HX \xrightarrow{-5C^o} Ar - \overset{+}{N_2} \overset{-}{X} + NaX + H_2O$$

في حين أن الأمينات الأليفاتية الأولية، تكون أملاح الدايازونيوم الناتجة من تفاعلها مع حمض النيتروز غير ثابتة، وتتفكك إلى العديد من النواتج غير المحددة بالإضافة إلى تحرر غاز النيتروجين (N_2).

$$R - NH_2 + NaNO_2/HX \longrightarrow [R - \overset{+}{N_2} \overset{-}{X}] \xrightarrow{H_2O} N_2\uparrow + \text{نواتج أخرى}$$

الأمينات الثانوية بشكل عام ألفاتية وأروماتية، تتفاعل مع حمض النيتروز وتعطي مركبات تعرف بمشتقات N – نيتروزأمين (N - Nitrosoamines).

$$C_6H_5-N(R)-H + NaNO_2/HCl \longrightarrow C_6H_5-N(R)-N=O + NaCl + H_2O$$

N-Nitrosoamine

الأمينات الأروماتية الثالثية (Tertiary aromatic amines) تتفاعل مع حمض النيتروز عن طريق تفاعل استبدال الكروفيلي أروماتي، ويتوقع أن يكون الإلكتروفيل المهاجم هنا هو NO^+ (Nitrosonium ion) وبالتالي فإن التفاعل يتم على الحلقة الأروماتية وغالبا في الموقع بارا. والجدير بالذكر هنا أن أيون النيتروزونيوم NO^+ يعتبر من الإلكتروفيلات الضعيفة، مقارنة بالإلكتروفيلات الخاصة بالنيترة والسلفنة وغيرها، وهذا ما يفسر اقتصار هذا التفاعل على الحلقات الأروماتية الحاملة لمجموعة دافعة قوية للإلكترونات، مثل ($-NR_2$) (dialkylamino) ، أو مجموعة الهيدروكسي.

N,N-dimethylaniline

NO^+ ، $-H^+$

P- Nitroso-N,N-dimethyl aniline

$NaNO_2/H_2SO_4$

p-nitreso phenol

٤- ٨ تفاعل تحضير صبغة الأزو Synthesis of azo compounds
(ازدواج أملاح الدايازونيوم) (Coupling of diazonium Salts)

تحت الظروف المناسبة يمكن أن تتفاعل أملاح الدايازونيوم مع بعض المركبات الأرومانية النشطة، لتعطي مركبات ذات الصيغة العامة Ar-N=N- Ar′ والتي تعرف بمركبات الأزو (Azo compound)، تتميز هذه المركبات بألوانها المختلفة ويرجع ذلك إلى وجود النظام المتبادل في تركيبها الجزئي، فيمكن أن تتواجد مركبات منها باللون الأحمر، الأزرق، الأصفر، الأخضر والبرتقالي، ولهذا السبب فإن لهذه المركبات أهمية صناعية كبيرة، حيث أن أكثر من ٤٠% من الأصباغ المستعملة في الصناعة هي عبارة عن مركبات آزو مختلفة، كذلك تستخدم هذه المركبات كأدلة كيميائية (Chemical indicators)، مثل تلك المستخدمة في المعايرات (Titrations) كالميثيل البرتقالي وغيرها.

para red
a red dye

Methyl orange

إن المركبات الأروماتية التي يمكن أن تهاجم بواسطة أيون الدايازونيوم، هي تلك المحتوية على مجموعة طاردة قوية للإلكترونات (powerfully electron-releasing groups) مثل ($-NH_2$ ، -NHR ، $-NR_2$ ، -OH)، وعادة ما يتم الاستبدال هنا في الوضع بارا بالنسبة للمجموعة المنشطة.

أثبتت الدراسات الكيناتيكية لهذا التفاعل (بالإضافة إلى حقيقة أن المجوعات الطاردة تزيد من نشاط المركب الأروماتي تجاه تكوين مركبات الأزو)، أن هذا التفاعل هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي أروماتي (Electrophilic arometic sabstitation) ويكون فيه أيون الدايازونيوم ($Ar\text{-}N{=}N^+$) هو الإلكتروفيل المهاجم.

$$1)\quad Ar-NH_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} Ar-N=\overset{+}{N}\ \overset{-}{Cl}$$

2) G-C₆H₅ + Ar - N=N⁺ Cl⁻ → [G-C₆H₅⁺(H)(N=N-Ar)] → G-C₆H₄-N=N-Ar + H⁺

لقد تبث من الدراسات والتجارب، أن المركبات التي يمكن أن تهاجم بواسطة أيون الدايازونيوم، وتكون مركبات الآزو، هي نفسها تلك المركبات التي يمكن أن تهاجم بواسطة أيون النيتروزونيوم، وتعطي ناتج تفاعل النترزة (Nitrozation)،

وهذا يشير إلى أن كلا من أيون الدايازونيوم ($Ar-N=N^+$)، وأيون النتروزونيوم (NO^+)، لها تقريبا نفس القوة كالإلكتروفيلات، وكلاهما إلكتروفيلا ضعيفا لا يتفاعل إلا مع المركبات الأروماتية النشطة.

إن تفاعل تكوين صيغة الآزو، يعتبر من أكثر التفاعلات حساسية تجاه حمضية (Acidity) وقلوية (Alkalinity) الوسط الذي يجري فيه، ومن هنا فإن ضبط الرقم الهيدروجيني للوسط يعتبر من أهم الأمور في هذا النوع من التفاعلات وكما ذكر سابقا فإن الأيون المهاجم في هذا التفاعل هو أيون الدايازونيوم (ArN_2^+) وفي وجود أيون الهيدروكسيل، فإن هذا الأيون يتواجد في حالة اتزان مع المركب غير المتأين (-un ionized) ذو الصيغة Ar-N=N-OH والملح أو الأملاح المشتقة منه، والتي يمكن أن تتواجد بالصيغة $Ar-N=N-O^- M^+$ كما هو موضح فيما يلي:

$$\underset{\text{Couples}}{Ph-N\equiv\overset{+}{N}\ \ \overset{-}{O}H} \rightleftharpoons \underset{\text{Does not couples}}{Ph-N=N-OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Does not couples}}{Ph-N=N-\overset{-}{O}\ \ \overset{+}{N}a}$$

ومنها يمكن استنتاج أن التركيز العالي من أيون الهيدروكسيل، يعمل على تحويل أيون الدايازونيوم القادر على الازدواج إلى مركب غير قادر على الازدواج وعليه يفضل استخدام تركيز منخفض من أيون الهيدروكسيل، مع الأخذ في الاعتبار عدم إمكانية استخدام تركيز عالي من الوسط الحامضي، والذي يمكن أن يؤثر على المادة المتفاعلة سواء كانت فينول أو أمين.

إن التركيز العالي من أيون الهيدروجين (H^+)، سيعمل على تحويل الأمين ($Ar-NH_2$) إلى الأيون المقابل ($Ar-NH_3$)، والذي بسبب الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين سيكون أقل فعالية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي بشكل عام، وخاصة تجاه الإلكتروفيلات الضعيفة، وبالتالي فإن زيادة تركيز الوسط

الحامضي تعمل على زيادة عملية البرتنة (protonation) للمركب الأميني، مما يقلل من معدل سرعة تفاعل الازدواج.

$$\underset{\text{Couples}}{Ar-NH_2} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Does not Couples}}{Ar\overset{+}{N}H_3}$$

وبشكل مماثل تقريبا ينطبق هذا الوصف على الفينول، مع الأخذ في الاعتبار أن للفينولات خواص حامضية، وبالتالي يمكن توضيح تأثير التغير وسط التفاعل على المركب الفينولي بالشكل الآتي:

$$Ar-\bar{O} \underset{OH^-}{\overset{H}{\rightleftharpoons}} Ar-OH$$

ومنه يمكن استنتاج أن زيادة تركيز أيون الهيدروجين ستعمل على زيادة عملية البرتنة لأيون الفينوكسيد (ArO^-)، والذي تعتبر فيه مجموعة (O^--) مجموعة منشطة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي، وعليه فإن زيادة الحامضية للوسط تؤدي إلى زيادة عملية البرتنة، مما يقلل من نشاط المركب الفينولي، وبالتالي يقل معدل تفاعل الازدواج ، ومن هنا يمكن القول أن أفضل الظروف لإجراء تفاعل الازدواج لأملاح الدايازونيوم مع الفينولات، أو الأمينات يجب أن تعتمد وسط قلوي معتدل.

٤-٩ التفاعل مع ثلاثي فلور أسيتات الثاليوم: Thallation

في بعض الحالات تلعب مؤثرات أخرى غير عملية الرنين دورا كبيرا في توجيه الإلكتروفيل، وكل هذه المؤثرات تعتمد في الأساس على طبيعة المستبدل الموجود أصلا على الحلقة الأروماتية، وعلى طبيعة الإلكتروفيل المهاجم، ومن

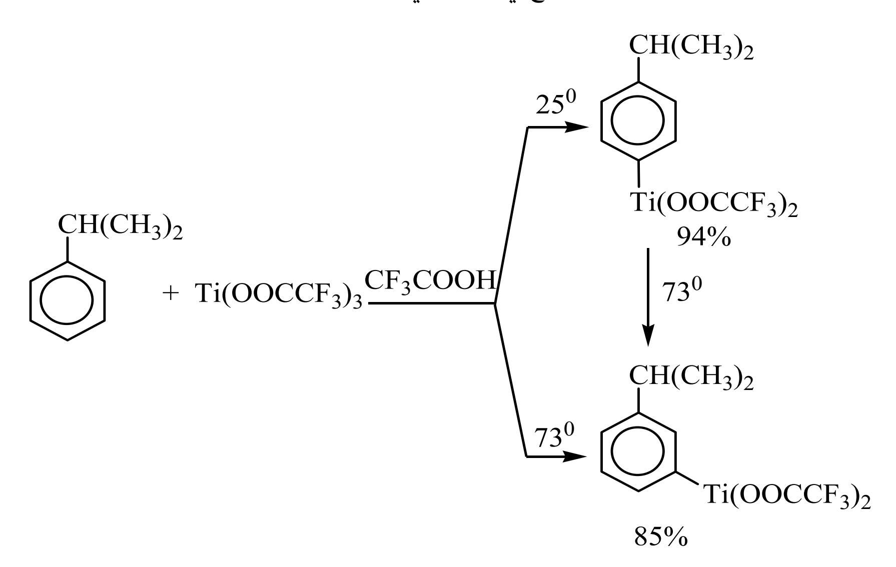
ضمن أهم الأمثلة والتي يكون فيها التوجيه غير اعتيادي، هي تلك التي تحدث في تفاعل إدخال ثلاثي فلورو أسيتات الثاليوم (Thallium trifuoroacente)، أو ما يعرف اصطلاحا بتفاعل (Thallation)، حيث وجد في هذا التفاعل أن المجموعات الموجودة أصلا على الحلقة تؤثر على الفعالية (Reactivity) (كما هو متوقع في تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي)، ولكن دور هذه المجموعات في عملية التوجيه يكون على غير المعتاد، وبعدة طرق، فوجد أن مجموعة ثلاثي فلورو أسيتات الثاليوم تدخل على الموقع أورثو وبشكل كلي تقريبا، في حالة ما إذا كانت المجموعة الموجودة أصلا على الحلقة هي: COOH- ، $COOCH_3$- ، CH_2OCH_3- (على الرغم من أن بعض هذه المجاميع موجهة للوضع ميتا، وبعضها موجهة للوضع أورثو وبارا).

CH_3O–C=O
$Ti(OOCCF_3)_3$
OH_3C–C=O····$Ti(OOCCF_3)_3$
$COOCH_3$
$Ti(OOCCF_3)_3$
Methyl benzoate
0-Carbomethoxy phenyl - thalliumditriflouroacetate

ويمكن أن يعزى هذا السلوك إلى ما يعرف بالتناسق (Complexing)، أو تكون ترابط بين الإلكتروفيل المهاجم والمستبدل الأصلي على الحلقة، قبل الارتباط على الموقع اورثو، كما هو موضح في المعادلة أعلاه.

أما في حالة كون المستبدل الأصلي على الحلقة هو مجاميع مثل OCH_3- ، R - ، Cl- فإن مجموعة ثلاثي فلوراسيتات الثاليوم تدخل الموقع بارا فقط، ولا تتكون نسبة من الايزومر أورثو، ويعزى ذلك إلى أن الإلكتروفيل يفضل المواقع التي لا توجد بها مزاحمة فراغية، كون هذا الإلكتروفيل ذو حجم كبير ومتفرع. أيضا من ضمن

الملاحظات غير الاعتيادية على هذا التفاعل، هو إمكانية تحويل أحد الأيزومرات الناتجة إلى الآخر، عن طريق المعالجة الحرارية، كما هو موضح في المثال الآتي:



ومن الناحية التخليقية فإن لهذه المركبات أهمية كبيرة، ليس في كونها مركبات يمكن فصلها واستعمالها فقط، بل كمركبات وسيطة (Intermediates) يمكن من خلالها تحضير العديد من المركبات الأخرى، وخاصة أنه يمكن استبدال مجموعة الثاليوم بالعديد من المجاميع الأخرى، والتي لا يمكن إدخالها على الأنظمة الأرومانية بشكل مباشر، كذلك فإن إمكانية دخول مجموعة الثاليوم إلى موقع غير الذي توجهه له المجاميع الموجودة أصلا على الحلقة (Different regiospecificity) يتيح فرصة لتحضير مركبات لا يمكن تحضيرها بالطرق العادية فعلى سبيل المثال، لا تنجح الهلجنة المباشرة (Direct iodination)، للحلقات الأورمانية باستخدام اليود، ويمكن عوضا عن ذلك الحصول على نتائج جيدة، وبمردود عالي من مفاعلة المركب الأروماتي مع الثاليوم ومن ثم معالجته بواسطة أيون اليود بهدف استبدال مجموعة الثاليوم، كما هو موضح فيما يلي:

$$Ph\text{-}H + Ti(OOCCF_3)_3 \xrightarrow{CF_3COOH} ph\text{-}Ti(OOCCF_3)_2 \xrightarrow{KI} Ar\text{-}I$$

٤-١٠ تفاعل ريمر- تايمان: **Reimer - Tiemann reciation**

تفاعل ريمر- تايمان هو تفاعل يتضمن معالجة الفينول بواسطة الكلورفورم في وجود أيون الهدروكسيل، حيث يتم بهذه الطريقة إدخال مجموعة CHO- على الحلقة الأروماتية، وعادة ما يتم ذلك في الوضع أورثو.

$$C_6H_5OH \xrightarrow[70^oC]{CHCl_3\ ,\ aq\ NaOH} \left[o\text{-}(O^-)C_6H_4CHCl_2 \right] \longrightarrow o\text{-}(O^-)C_6H_4CHO \xrightarrow{HCl} o\text{-}(OH)C_6H_4CHO$$

يتضمن هذا التفاعل استبدال إلكتروفيلي على الحلقة الأروماتية لأيون الفينوكسيد، ويمكن هنا اعتبار أن الكاشف الألكتروفيلي هو $:CCl_2$ (Dichloro carbene)، والذي يتكون بتأثير الوسط القلوي القوي على الكلوروفورم، وكما سبق وأن أوضحنا (راجع البند٣-٢-٢) أن ثنائي كلوروكاربين يمكن أن يضاف على الرابطة المزدوجة، وهذا يثبت أن هذه الجزئية يمكن أن تلعب دور الكاشف الإلكتروفيلي على الرغم من أنها جزئية متعادلة.

ومن هنا يمكن كتابة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلي:

$$\bar{OH} + CHCl_3 \rightleftharpoons H_2O + :\bar{C}Cl_3 \longrightarrow \bar{Cl} + :CCl_2$$

٤-١١ تحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين

Determination of relative reactivity of benzene derivatives

كما عرفنا سابقا (**راجع البند ٢-١-١، ٢-١-٢**) تقسم المجاميع المختلفة والتي يمكن أن ترتبط بحلقة البنزين إلى مجاميع منشطة (Activating) ومجاميع مثبطة (Deactivating)، فالمجاميع المنشطة هي تلك المجاميع التي تجعل الحلقة أكثر نشاطا من حلقة البنزين ذاتها، والمجاميع المثبطة هي التي تجعل الحلقة أقل نشاطا من حلقة البنزين، ويمكن تحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين نسبة للبنزين نفسه بإحدى الطرق الآتية:

الطريقة الأولى تعتمد على قياس الوقت اللازم (Time required) لتفاعل مشتق البنزين، ومقارنة هذا الوقت مع الوقت اللازم لتفاعل البنزين نفسه، وهنا يجب أن تجري هذه التفاعلات تحت نفس الظروف من تراكيز وضغط ودرجة حرارة وغيرها، فإذا كان الوقت اللازم لتفاعل المشتق أكبر من الوقت اللازم لتفاعل البنزين، فهذا يعني أن المجموعة المرتبطة بالحلقة في مشتق البنزين هي مجموعة مثبطة، وإذا

كان الوقت اللازم لتفاعل البنزين أكبر من الوقت اللازم لتفاعل المشتق، فهذا يعني أن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين في المشتق هي مجموعة منشطة، وكمثال على ذلك وجد أن الوقت اللازم لتفاعل التولوين مع حمض الكبريتيك المدخن (Fuming sulphoric acid)، يتراوح بين عشر وعشري الوقت اللازم لتفاعل البنزين مع نفس الكاشف، وتحت نفس الظروف، وهذا يعني أن التولوين يعتبر أنشط من البنزين تجاه الكاشف المذكور، أي أن مجموعة الميثيل المرتبطة بحلقة البنزين في التولوين تعمل على تنشيط الحلقة تجاه التفاعل المدروس (هنا استبدال إلكتروفيلي أروماتي)، أي أن مجموعة الميثيل هي مجموعة منشطة.

والطريقة الأخرى لتحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين، تأتي من معرفة شدة الظروف (Severty of conditions) اللازمة لإجراء التفاعلات على المواد المدروسة، ومن ثم مقارنتها مع توحيد زمن التفاعل، فعلى سبيل المثال وجد أن نيترة البنزين تستغرق ساعة واحدة تقريبا، وذلك باستخدام مخلوط من حمض النيتريك والكبريتيك المركزين في درجة حرارة ٦٠ درجة مئوية، في حين أن نيترة النيتروبنزين تستدعي معالجته باستخدام حمض النيتريك المدخن في وجود حمض الكبريتيك المركز، وفي درجة حرارة ٩٠ درجة مئوية، وبالتالي يمكن استنتاج أن البنزين أكثر نشاطا من النيتروبنزين تجاه التفاعل المدروس وأن مجموعة النيترو هي مجوعة مثبطة (deactivating group) للحلقة الأروماتية تجاه هذا التفاعل.

أما الطريقة الثالثة، والتي تعتبر أبسط الطرق تطبيقا، هي التي تعرف بطريقة التفاعلات المتنافسة (Competitive reactions)، والتي عادة ما تكون نتائجها أدق وأفضل من الطرق السابقة، وتعتمد هذه الطريقة على تنافس المواد المتفاعلة على كمية محدودة من الكاشف، حيث يتم خلط كميات متساوية من المواد المتفاعلة المدروسة، ومعالجتها بكمية محدودة من الكاشف، وبالتالي ومن تحديد كميات المواد

الناتجة وتركيبها، يمكن معرفة النشاط النسبي للمتفاعلات، ويشترط في هذه الطريقة أن لا تكون هناك احتمالية لتفاعل المواد المتنافسة، فمثلا عند معالجة مخلوط مكون من كميات متكافئة من البنزين والتولوين، بكمية قليلة من حمض النيتريك في المذيب المناسب، وجد أن كمية المركب الناتج من نيترة التولوين وهو الأورثو نيترو تولوين، تعادل ٢٥ ضعفا من ناتج نيترة البنزين، وهذا يعني أن التولوين أنشط من البنزين بما يعادل ٢٥ ضعفا، وباتباع نفس الطريقة تمت دراسة النشاط النسبي للكلوروبنزين نسبة إلى البنزين، ووجد أن البنزين أكثر نشاطا من الكلوروبنزين بما يعادل ٣٠ ضعفا، وهذا راجع إلى وجود ذرة الكلور، والتي تعتبر من المجموعات المثبطة.

CH_3 NO_2 CH_3

HNO_3 NO_2

(1) (25)

Cl NO_2 Cl

HNO_3 NO_2

(30) (1)

٤-١٢ نسبة الأورثو إلى البارا: **The ortho / para ratio**

في تفاعلات الاستبدال الاروماتي الالكتروفيلي لمشتقات البنزين أحادية الاستبدال، يتوقع أن تكون نسبة الاورثو إلى البارا (O / p ratio) تساوي ٢ ، وهذا

التوقع مبني على أساس أن هناك موقع بارا واحد مقابل موقعين أورثو (هذا بافتراض غياب جميع المؤثرات الأخرى)، ولكن عمليا لم يتم الحصول على هذه النسبة، بل العكس، وجد أن الموقع بارا هو المفضل، وربما يعزى ذلك إلى بعض العوامل الفراغية، فنجد أن الموقع أورثو قريب من المجموعة المستبدلة في حين أن الموقع بارا بعيد، وهذا يقلل من التأثيرات الفراغية عليه ويجعله مفضلا للهجوم بالالكتروفيلات.

إن هذا التأثير الفراغي، والذي يعمل على تقليل نسبة (o/p) تم إثباته عمليا للمجموعات المستبدلة الصغيرة والكبيرة، فكلما زاد حجم المجموعة المستبدلة زاد معها هذا التأثير، وقلت نسبة (o/p)، فمثلا كانت النتائج لتفاعل نيترة بعض الكيلات البنزين تحت نفس الظروف، كما يلي:

Compound	$PhCH_3$	$PhCH_2CH_3$	$PhCH(CH_3)_2$	$PhC(CH_3)_3$
o/p Ratio	١,٥٧	٠,٩٣	٠,٤٨	٠,٢٢

ومن جهة أخرى يتوقع أن تقل نسبة o/p كلما زاد حجم المجموعة المهاجمة، فمثلا كلورة الكلوروبنزين (والتي يتوقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم فيها هو Cl^+) أعطت نسبة (o/p =٠,٧)، في حين أن نيترة الكلوروبنزين (حيث يتوقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم هو NO_2^+) أعطت نسبة (o/p = ٠,٤).

ولكن ليس دائما العامل الفراغي هو المؤثر الوحيد، فمثلا من دراسة تفاعل نيترة هاليدات البنزين المختلفة، أمكن الحصول على النتائج الآتية:

Compound	PhF	PhCl	PhBr	PhI
o/p Ratio	٠,١٤	٠,٤٤	٠,٦٠	٠,٦٣

فبالرغم من زيادة حجم المستبدل من F إلى I إلا أن نسبة o/p زادت، وهنا إذا كان العامل الفراغي هو العامل المؤثر، فيجب أن تكون نسبة o/p للمركب

ph-I هي الأقل، وذلك لكبر حجم ذرة اليود، ولكن النتائج أوضحت العكس، ويفسر ذلك بأن العامل المسيطر هنا هو العامل الحثي (Inductive effect)، فمن المعروف أن ذرة الفلور هي أكثر هذه الذرات سالبية، وبالتالي فإن الموقع أورثو المجاور لها سيكون أكثر المواقع في العجز الإلكتروني، مما يقلل من احتمالية مهاجمته بواسطة الالكتروفيل وهذا بدوره يقلل من نسبة o/p.

وفي بعض الحالات الأخرى، نجد أن هذه النسبة قد تزداد أو تنقص، بسبب ما يعرف بتأثير المجموعة المجاورة (Neighboring group effect)، فمثلا في تفاعل نيترة المركب Methyl phenylethyl ether باستخدام N_2O_5 ، وجد أن نسبة o/p أكبر من تلك المتحصل عليها من إجراء تفاعل النيترة للمركب السابق باستخدام مخلوط حمض النيتريك والكبريتيك، ويمكن أن يعزى ذلك إلى التأثيرات المتبادلة بين الالكتروفيل والمجموعة الموجودة أصلا على الحلقة، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

H_2C CH_2 Ö CH_3 + $O_2N - O - NO_2$ → H_2C CH_2 $\overset{+}{O}$ CH_3 NO_2

↓

H_2C CH_2 O CH_3 NO_2 ← $-H^+$ — CH_2 CH_2 Ö CH_3 + H NO_2

الفصل الخامس

الاستبدال النيوكليوفيلي على الأنظمة الأروماتية

ويتضمن هذا الفصل:

الاستبدال النيوكليوفيلي على الأنظمة الأروماتية

Nucleophilic aromatic substitution

من المتوقع أن تكون عملية مهاجمة الحلقة الأروماتية بالنيوكليوفيلات غير محببة، وأن تكون التفاعلات التي تسير بهذه الطريقة صعبة مقارنة بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، ومما يؤكد ذلك هو عدم إمكانية إجراء تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على البنزين نفسه، كذلك فإن هاليدات الأريل تعتبر ذات فاعلية منخفضة تجاه النيوكلوفيلات مثل ^{-}RO ، CN^{-} ،$^{-}NH_2$ ، OH^{-}، وهذا ما جعل تفاعلات الاستبدال النيوفيلي الاروماتي ذات أهمية أقل من نظيراتها الالكتروفيلية في الخليق العضوي، ويمكن أن تعزى صعوبة مهاجمة النيوكليوفيلات للحلقة الأروماتية إلى ما يلي:

- التنافر المتوقع أن يحدث بين النيوكليوفيل (Nu^{-}) والسحابة الإلكترونية π للنظام الأروماتي.
- عدم إمكانية استيعاب الشحنة السالبة المتكونة نتيجة ارتباط النيوكليوفيل بالحلقة خلافا لما يحدث في حالة الهجوم الإلكتروفيلي، ويرجع ذلك إلى وجود النظام الإلكتروني π المتبادل.

وفي حقيقة الأمر يمكن أن تحدث تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على الأنظمة الأروماتية بشرط وجود مجموعات معينة، وفي مواقع محددة على الحلقة، هذه المجموعات تعمل على تنشيط المركب تجاه هذا النوع من التفاعلات، وكأمثلة على ذلك ما يلي:

لا يتفاعل الكلوروبنزين مع هيدروكسيد الصوديوم إلا عند درجات الحرارة

المرتفعة، والتي تتجاوز ٣٠٠ درجة مئوية، في حين يمكن تحضير البارانيتروفينول من معالجة الباراكلورونيتروبنزين بهيدروكسيد الصوديوم، وعند درجة حرارة ١٦٠ درجة مئوية، كذلك بازدياد عدد المجموعات الساحبة في الوضع أورثو وبارا، تزداد فاعلية الحلقة الاروماتية، فمثلا يمكن استبدال ذرة الكلور في المركب $6,4,2-$ ثلاثي نيتروكلوروبنزين بمجموعة هيدروكسيل عن طريق معاملة المركب المذكور بالماء والتسخين.

ويمكن تصنيف تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي، التي تتم على الأنظمة الأروماتية إلى ثلاث أنواع هي:

١) تفاعلات منشطة بوجود مجموعة أو مجموعات ساحبة للإلكترونات (Electron - withdrawing groups)، تقع أورثو أو بارا بالنسبة للمجموعة المستبدلة.

٢) التفاعلات التي تتم على أملاح الدايازونيوم (Diazonium salts)، والتي يتم فيها استبدال شق الدايازونيوم بالنيوكلوفيل.

٣) التفاعلات المحفزة بقاعدة قوية، والتي تسير عبر تكوين المركب الوسطي الأراين (Intermediate Aryne).

١-٥ ميكانيكية المعقد الوسطي (الميكانيكية ثنائية الجزيئية)

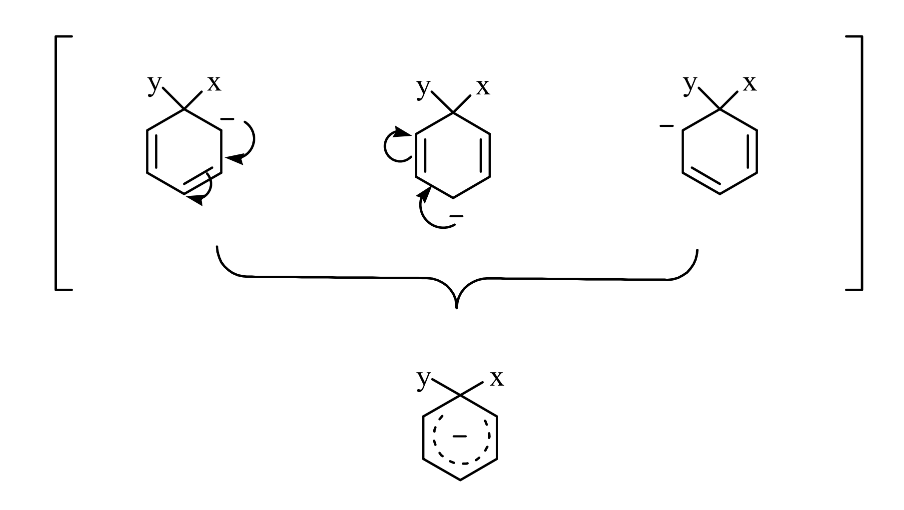
Bimolecular mechanism

وضعت هذه الميكانيكية على أساس أنها تتكون من خطوتين، الأولى تتضمن هجوم النيوكليوفيل (Y^-) على ذرة كربون الحلقة الأروماتية، والحاملة للمجموعة المغادرة، والخطوة الثانية تتضمن مغادرة أيون (X^-) على هيئة مجموعة مغادرة لتتكون النواتج.

1) $C_6H_5X + :y^-$ — Slow → (A)

2) (A) — Fast → $C_6H_5y + :X^-$

ويمكن تمثيل المركب الوسطي A ، وهو عبارة عن كاربنيون (Carbanion) بالأشكال الرنينية الآتية:



ومن الأدلة التي تم بها تأكيد هذه الميكانيكية ما يلي:

١) أمكن فصل المركب الوسطي في الكثير من التفاعلات، مثلما في تفاعل بكرات الإيثيل (Ethyl picrate) مع أيون الميثوكسيد.

ويعتبر هذا النوع من المركبات الوسطية ذا استقرار عالي، ويعرف بأملاح ميشنهايمر (Meisenheimer)، ولقد تم فصل الكثير من هذه المركبات منذ ١٩٠٢.

٢) كذلك أمكن تأكيد هذه الميكانيكية من خلال مقارنة معدلات تفاعلات العديد من المركبات، والتي تحتوي على نفس المجموعة المغادرة، مع نفس النيوكليوفيل وكمثال على ذلك مركبات (2,4 − dinitrohalobenzenes) مع الببريدين (piperidine).

ومن هذه الدراسة، وجد أن معدل التفاعل يتغير بشكل طفيف عند تغير X من Cl إلى Br إلى I ، وهذا يدل على أن كسر الرابطة Ar - X لا يتم في الخطوة البطيئة، كذلك لوحظ أن هذا التغير الطفيف، يتمثل في زيادة معدل التفاعل بزيادة سالبيـة الذرة X ، ويمكن تفسير ذلك بأن هذه الزيادة في السالبية تؤدي إلى نقص في الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون المركزية، أي زيادة الشحنة الموجبة الناتجة من الاستقطاب، وهذا يؤدي إلى زيادة في سرعة هجوم النيوكليوفيل على هذه الذرة.

وهنا نستطيع القول، أن كون ذرة الفلور هي أفضل مجموعة مغادرة في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الأروماتي، يدعم حقيقة أن الميكانيكية التي تسير بها هذه

التفاعلات، هي ميكانيكية مختلفة عن ميكانيكيات الاستبدال النيوكليوفيلي الأخرى (S_N^1 و S_N^2) ، والتي يكون فيها الفلور أقل المجموعات المغادرة فعالية، ومن جهة أخرى، وحيث أن العامل الرنيني هو الذي يسبب في زيادة فعالية المركبات المحتوية على مجموعات ساحبة تجاه تفاعلات الاستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي، فلقد وجد أن أي مؤثر يقلل من هذا العامل، يقلل بالتالي من معدل التفاعل، وكمثال على ذلك وجد أن المركب I يتفاعل مع الببريدين، وبشكل أسرع بـ ٢٧ ضعفا تقريبا من المركب II ، كذلك فإن المركب III يتفاعل أسرع من المركب IV ولكن بفارق أقل، وذلك لأن المزاحمة الفراغية هنا بين مجموعة السيانو ومجموعتي الميثيل، أقل من المزاحمة في الحالة الأولى بين مجموعة النيترو ومجموعتي الميثيل.

Br–C₆H₄–NO₂ (I) | Br–C₆H₂(CH₃)₂–NO₂ (II) & Br–C₆H₄–C≡N (III) | Br–C₆H₂(CH₃)₂–C≡N (IV)

٣) إذا كانت هذه الميكانيكية صحيحة، فإن المجموعات الساحبة (Electron withdrawing groups)، سوف تعمل على زيادة سرعة التفاعل وتنشيطه، وهذا ما وجد بالفعل من مقارنة معدلات تفاعلات بعض المركبات مثل الكلوروبنزين، والباراكلورونيتروبنزين مع نفس النيوكليوفيل، وتحت نفس الظروف، ومن ناحية أخرى، وجد أن هذا التأثير للمجموعة الساحبة يظهر فقط في حالة وجودها في الوضع أورثو أو بارا بالنسبة للمجموعة المغادرة، وعليه يمكن القول أن

تأثير المجموعة الساحبة على هذا النوع من التفاعلات، يظهر من خلال العامل الرنيني (Mesomeric effect)، والذي عن طريقه تؤدي المجموعات الساحبة إلى زيادة استقرار المركب الوسطي الأنيوني (Anionic intrmediate)، وكمثال على ذلك، تتابع أو ترتيب فعالية المركبات الموضحة أدناه تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيئية.

2,4,6-ثلاثي نيتروكلوروبنزين > 2,4-ثنائي نيتروكلوروبنزين > 4-نيتروكلوروبنزين > 3-نيتروكلوروبنزين ≈ بنزين

ومن الأمثلة الأخرى، والتي توضح تأثير المجموعات الساحبة على فعالية الحلقات الأروماتية تجاه تفاعل الاستبدال النيوكلوفيلي، هو إمكانية تحويل الكلوروبنزين إلى الفينول عن طريق معالجته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة تقارب 350 درجة مئوية، في حين يمكن تحويل المركب 2,4,6 – Trinitrochlorobenzene إلى حمض البكريك عن طريق مفاعلته مع الماء والتدفئة.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow[350C^o,\ 4500Lb/in^2]{6-8\ \%\ NaOH} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$

$$\text{2,4,6-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl} \xrightarrow{H_2O\ /\ warming} \text{2,4,6-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$$

٥-٢- ميكانيكية النزع- إضافة للاستبدال النيوكليوفيلي الأروماتي

Elimination-addition mechanism (Benzyne mechanism)

كما اتضح سابقا من دراسة الميكانيكية ثنائية الجزيئية، أن المجموعات الساحبة والموجودة في الوضع أورتو وبارا، تعمل على زيادة فعالية الهاليدات الأروماتية تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي، وفي الحقيقة يمكن إجراء تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على الهاليدات الأروماتية غير المحتوية على مجموعات ساحبة في الأوضاع أورثو وبارا، كالكلوروبنزين على سبيل المثال، وهنا وفي هذه الحالة يستدعي الأمر استخدام قواعد قوية، وظروف غير عادية لإجراء التفاعل وبدراسة التفاعلات التي أجريت على مركبات لا تحتوي على مجاميع ساحبة في الأوضاع اورثو وبارا، وجد أنها لا تسير بنفس الميكانيكية السابقة ثنائية الجزيئية (Bimolecular mechanism)، وإنما تتبع ميكانيكية أخرى مختلفة تعرف بميكانيكية النزع- إضافة، أو ميكانيكية البنزاين (Benzyne mechanism)، ولتوضيح هذه الميكانيكية نأخذ على سبيل المثال تفاعل الكلوروبنزين مع أيون الأميد (NH_2^-) في الأمونيا السائلة، والذي ينتج عنه الأنيلين.

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[\text{liquid Ammonia}]{NH_2^-} C_6H_5NH_2$$

إن الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل تتضمن مرحلتين، المرحلة الأولى تشتمل على تفاعل النزع، والمرحلة الثانية تشتمل على تفاعل الإضافة، ولهذا سميت هذه الميكانيكية بميكانيكية النزع إضافة، وبالرجوع إلى مرحلة النزع والتي يتكون منها المركب الوسطي البنزاين نجد أنها تتكون من خطوتين، الخطوة الأولى والتي يتم

فيها انتزاع أيون هيدروجين موجب (H^+) بفعل القاعدة القوية المتمثلة في أيون الأميد (NH_2)، والخطوة الثانية يتم فيها فقد أيون الكلوريد من الكاربانيون المتكون في الخطوة الأولى، وذلك لمعادلة الشحنة، وبالتالي تتكون رابطة إضافية بين ذرة الكربون التي تم نزع البروتون منها، وذرة الكربون التي تم منها نزع أيون الكلوريد كما هو موضح في المعادلات الآتية:

1) Cl, H + $\bar{N}H_2$ ⟶ Cl + NH_3

2) Cl ⟶ + X^-

Elimination stage

ومن المهم هنا ملاحظة أن ذرة الهيدروجين التي يتم انتزاعها بفعل أيون الأميد، هي تلك المرتبطة بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الحاملة للكلور ليتكون المركب الوسطي البنزاين، وهذا منطقي جدا لأن ذرة الكربون هذه تكون أكثر الذرات الحاملة للهيدروجين تأثرا بالعامل الحثي لذرة الكلور.

المرحلة الثانية يتم فيها تفاعل إضافة لأيون الأميد وذرة هيدروجين إلى المركب الوسطي المتكون من المرحلة الأولى، ويمكن أن تتم هذه المرحلة في خطوة واحدة أو خطوتين كما هو موضح في المعادلات الآتية:

3) + $\bar{N}H_2$ ⟶ NH_2

4) NH_2 + NH_3 ⟶ NH_2 + $\bar{N}H_2$

Addition stage

والآن لنطرح بعض الحقائق والتجارب التي تدعم هذه الميكانيكية:

١) تعطي مفاعلة الباراكلوروطولوين مع أيون الأميد في الأمونيا السائلة ناتجين هما مشتقي الميتا والبارا طولويدين، وهذا يؤكد الميكانيكية المقترحة.

$$\text{p-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{Liquid } NH_3,\ (-HCl)]{\bar{N}H_2} \text{(benzyne)} \xrightarrow{\bar{N}H_2} \text{o-}CH_3C_6H_4NH_2 + \text{m-}CH_3C_6H_4NH_2$$

٢) بمفاعلة الكلوروبنزين الموسوم نظيريا عند ذرة الكربون الحاملة للكلور مع أيون الأميد في الأمونيا السائلة، أمكن الحصول على الأنيلين، وبدراسة هذا الناتج وجد أن ما يقارب من ٥٠% منه تكون فيه مجموعة الأمينو مرتبطة بذرة الكربون الموسومة بالنظير، والـ٥٠% الباقية تكون فيها مجموعة الأمينو مرتبطة بذرة الكربون المجاورة، وهذا أيضا يؤكد الميكانيكية المقترحة السابقة.

$$\text{Hb, Ha, Cl*-benzene} \xrightarrow[NH_3]{NH_2^-} \begin{cases} \xrightarrow{-Ha^+} \text{benzyne*} \rightarrow \text{*C–}NH_2 \text{ aniline} + NH_2 \text{ on adjacent C (*)} \\ \xrightarrow{-Hb^+} \text{benzyne*} \rightarrow NH_2 \text{ on adjacent C (*)} + H_2N\text{ aniline (*)} \end{cases}$$

٣) من دراسة تفاعل الميثا برومو أنزول، والأورتو برومو أنزول مع أيون الأميد قي الأمونيا السائلة، وجد أنهما يعطيان نفس الناتج، وهو الميثا أمينو أنزول (m-anisidine).

m-Bromoanisole → (NH_2^-, Liquid NH_3) → m-Anisodine ← (NH_2^-, Liquid NH_3) ← o-Bromoanisole

ويمكن تفسير ذلك اعتمادا على حقيقة أن كليهما يعطي نفس المركب الوسطي (الأراين)، كما هو موضح فيما يلي:

o-Bromoanisole → (NH_2^-) → (I) → ($-Br^-$) → Aryne (A) Actual intermediate

m-Bromoanisole → (NH_2^-) → (II) → ($-Br^-$) → Aryne (A)

m-Bromoanisole → (NH_2^-) → (III) → ($-Br^-$) → Aryne (B) (not formed)

من المخطط السابق، يتضح أن المركب الوسطي الأراين A يمكن أن يتكون من كلا الأيزومرين أورثو وميتا بروموأنيزول، في حين لا يتكون الأراين B ، وهذا راجع إلى عدم احتمالية تكون الكاربانيون III ، بسبب قلة استقراريته مقارنة بالكاربانيون II ، والسبب في الثبات الزائد للكاربانيون II هو تمركز الشحنة السالبة على ذرة الكربون الواقعة بين مجموعتين لهما كهروسالبية عاليه. وهنا يجب أن ننوه إلى أن العامل المؤثر هو العامل الحثي وليس الرنيني، كون الإلكترونات المسببة للشحنة السالبة، موجودة في مدار ليس في نفس مستوى مدارات الإلكترونات π الست للحلقة. ولنفس السبب فإن إضافة مجموعة NH_2 على المركب الوسطي الأراين A ، تتم بالطريقة التي تجعل الشحنة السالبة تتمركز على ذرة الكربون الأقرب لمجموعة الميتوكسي، لتعطي الكاربانيون IV الأكثر استقرارا والذي باقتناصه لبروتون يعطي الناتج كما هو موضح فيما يلي:

OCH_3 / $NH_2^{\ominus}$ — Aryne (A)

(IV) more stable carbanion $\xrightarrow{H^+}$ m-Anisidine (actual produce)

not formed $\xrightarrow{H^+}$ not formed

٤) عند معالجة مخلوط مكون من البروموبنزين والأورتو ديوتيرو بروموبنزين (-O deuteriobromobenzene) بنسبة ١ : ١ ، باستخدام كمية محدودة من أيون

الأميد في الأمونيا السائلة، وجد أن النسبة العظمى للمادة غير المتفاعلة كانت من الأورتو ديوتيرو برومو بنزين، وهذا يعني أن هذا المركب المحتوي على الديوتيريم، أقل فعالية من البرومو بنزين، ولهذا فإنه يستهلك بشكل أبطأ.

$$\text{Bromobenzene} \xrightarrow[\text{Liquid } NH_3]{NH_2^-} \text{aniline} \xleftarrow[\text{Liquid } NH_3]{NH_2^-} \text{O-deuteriobromobenzene}$$

ومن التجربة السابقة يمكن استنتاج أن كسر الرابطة C-H أو C-D ، تعتبر من المراحل المهمة والمتضمنة في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R .D S)، وكل هذا مؤيد للميكانيكية المقترحة سابقا.

٥) من ضمن الحقائق الداعمة للميكانيكية المقترحة السابقة هي حقيقة كون المركبات المحتوية على مجموعتين أورتو بالنسبة لذرة الهالوجين، مثل المركب ٢-برومو -٣-ميثيل أنزول، لا تتفاعل مع أيون الأميد، كذلك ينطبق هذا الأمر على باقي المركبات ذات نفس الوصف، مثل أورتو ثنائي ميثيل برومو بنزين بشرط أن لا تكون هذه المجموعات الموجودة في الوضع أورتو من النوع الساحب للإلكترونات.

$$\text{(2-Br, 1-}H_3C\text{, 3-}OCH_3\text{ benzene)} \xrightarrow[\text{Liquid } NH_3]{NH_2^-} \text{No- reaction}$$

ويمكن أن يعزى ذلك إلى عدم إمكانية تكون المركب الوسطي الأراين، في غياب ذرة هيدروجين أورتو بالنسبة لذرة الهالوجين، والتي يمثل نزعها بفعل القاعدة NH_2^- إحدى أهم خطوات تكوين المركب الوسطي.

الفصل السادس

الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون المشبعة

ويتضمن هذا الفصل:

٦-١ الاستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيئية.

٦-٢ الاستبدال النيوكليوفيلي أحادي الجزيئية.

٦-٣ العوامل المؤثرة على الاستبدال النيوكليوفيلي.

٦-٤ أمثلة لتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون المشبعة.

٦-٥ ميكانيكية الاستبدال النيوكليوفيلي الداخلي SNi.

٦-٦ الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون الأليلية.

الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون المشبعة:

Nucleophilic Substitution at Saturated Carbon atom

ينطوي تحت هذا النوع من الميكانيكيات العديد من التفاعلات، مثل تخليق وليمسن (Williamson)، وألكله الأمينات، والتحلل المائي لهاليدات الألكيل، ويمكن وصف هذا النوع من التفاعلات بأنه تكون رابطة جديدة بين النيوكليوفيل المهاجم (والذي عادة ما يكون حاملا لمزدوج إلكتروني أو أكثر)، وذرة الكربون المركزية التي يتم عليها تفاعل الاستبدال، ويصاحب هذا التفاعل أيضا كسر الرابطة بين ذرة الكربون المركزية والمجموعة المغادرة (Leaving group).

$$R\text{-}O^- + R'\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + Br^-$$

$$R_3N: + R'\text{-}Br \longrightarrow [R_3\text{-}N\text{-}R']^+ + Br^-$$

$$H\text{-}O^- + R'\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}OH + Br^-$$

ولقد تمت دراسة العديد من تفاعلات الاستبدال وخاصة التي تجرى لهاليدات الألكيل، والتي من الممكن أن تهاجم بالعديد من النيوكليوفيلات، وقد وجد أن هذا النوع من التفاعلات يمكن أن يحدث بالعديد من الميكانيكيات منها، S_N^1 و S_N^2 .

٦-١ الاستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيئية:

Bimolecular nucleophilic substitution S_N^2

وكمثال على هذا النوع من الميكانيكيات نأخذ تفاعل يوديد الميثيل مع أيون الإيثوكسيد في الايثانول.

$$EtO^- + CH_3\text{-}I \xrightarrow{EtOH} CH_3\text{-}O\,Et + I^-$$

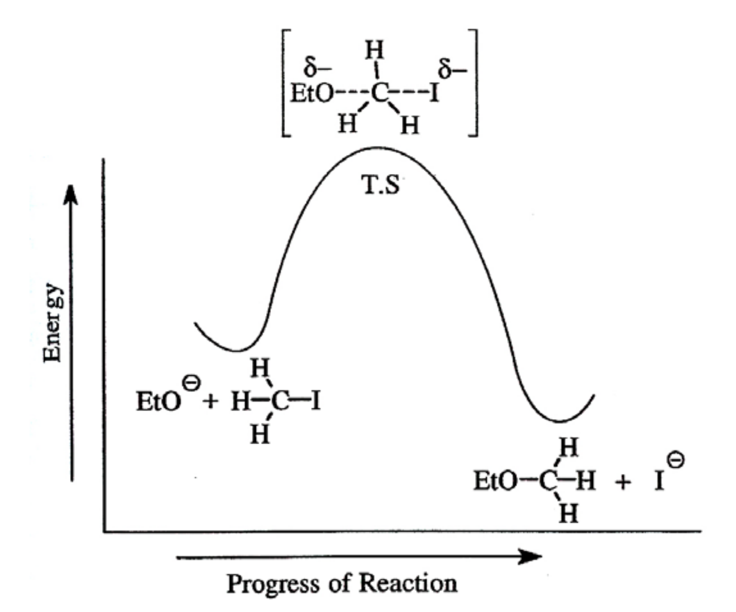
ومن الدراسات الكيناتيكية وجد أن:

$$Rate = K[CH_3I]\ [EtO^-]$$

ومن ذلك يتضح أن هذا التفاعل من الدرجة الثانية، أو (ثنائي الجزيئية)، أي أن الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل يجب أن تتضمن الجزيئتين الداخلتين في التفاعل.

$$EtO^- + H_3C{-}I \longrightarrow \left[EtO \cdots CH_3 \cdots I \right] \longrightarrow CH_3\,O\,Et + I^-$$

ويمكن تمثيل طاقة الجزيئات الداخلة، والمتكونة، من وأثناء التفاعل كما يلي:



وبالاعتماد على الدراسات الفراغية أمكن دعم التصور السابق لهذه الميكانيكية، فلقد ثبت ترافق هذه الميكانيكية بحدوث إنقلاب فراغي (Inversion of configuration) للمواد المتفاعلة النشطة ضوئيا، شرط أن يتم التفاعل على ذرة الكربون الكيرالية في الجزيئة، ويمكن تفسير حدوث الانقلاب الفراغي على أساس أن النيوكليوفيل يهاجم الذرة المركزية من الجهة المضادة للمجموعة المغادرة، وكمثال على ذلك تفاعل التحلل المائي لبروميد البيوتيل الثانوي (Sec- butylbromide).

Br^- + 3HC, H, C—Br, CH_3 - CH_2 → [H, CH_3, Br----C----Br, CH_2CH_3] → Br—C, CH_3, H, CH_2CH_3

S-2-Bromobutane — Transation state — R-2-Bromo butane

ومن التجارب البسيطة التي أثبتت حدوث الانقلاب الفراغي، هو تفاعل ٢-يودو أوكتان النقي والنشط ضوئيا، مع أيون اليوديد في الأسيتون كمذيب، فقد لوحظ في هذه التجربة أن مخلوط التفاعل يفقد النشاط الضوئي ببطء وبتقدم التفاعل وهذا يمكن تفسيره بأن كل جزيئة يوديد أوكتيل تتفاعل ينتج عنها جزيئة منقلبة فراغيا، وبالتالي تعادل الدوران النوعي لجزيئة غير متفاعلة، مما يسبب نقص في الدوران النوع لمخلوط التفاعل بما يعادل جزيئتين.

٦-٢ الاستبدال النيوكليوفيلي أحادي الجزيئية:

Monomolecular Nucleophilic Substitution S_N^1

وكمثال على التفاعلات التي تتبع هذا النوع مـن الميكانيكيـات، هـو تفاعـل التحلـل المـائي لكلوريـد البيوتيل الثلثي في الأسيتون كمذيب، حيث ينتج الكحول المقابل.

$$(CH_3)CCl + H_2O \xrightarrow{Acetone} (CH_3)_3\,C - OH$$

ومن الدراسات الكيناتيكية لهذا التفاعل، وجد أنه من الدرجة الأولى وأن معدل التفاعل يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة، وهي هنا في مثالنا كلوريد البيونيل الثلثي، أي أن:

$$Rate = K[(CH_3)_3\ C - Cl]$$

كذلك وجد أن التغير في تركيز الماء لا يؤثر على معدل التفاعل، ومن هنا جاءت التسمية بالاستبدال أحادي الجزيئية.

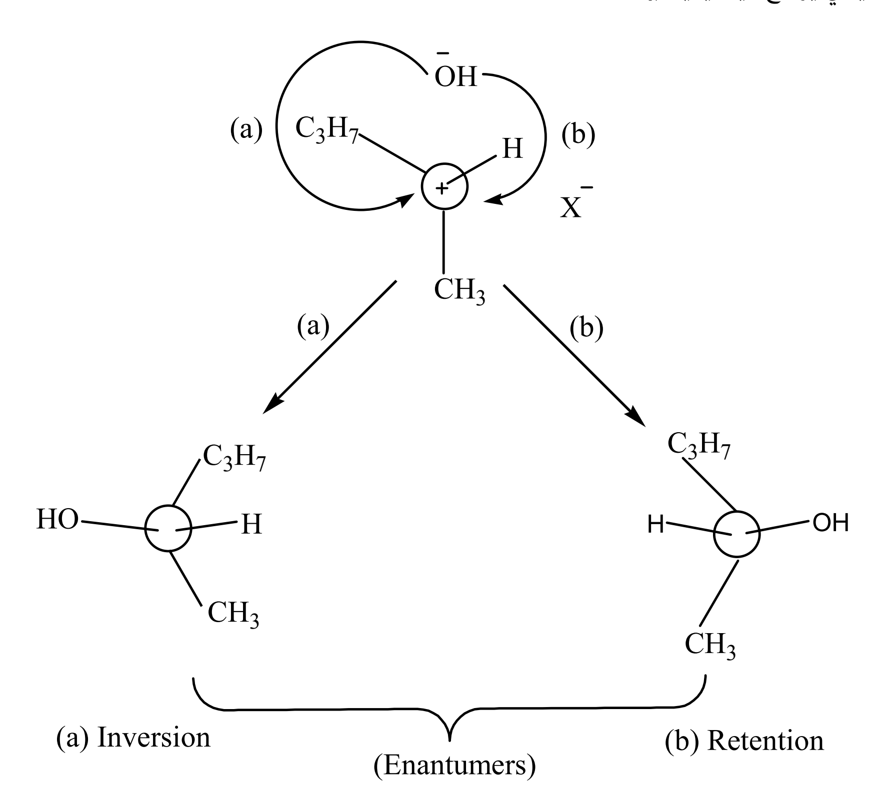
$$(CH_3)_3C - Cl \xrightarrow[R.D.S]{Slow} CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2 + Cl^-$$

$$CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2 + H_2O \xrightarrow{Fast} CH_3 - C(CH_3)_2 - \overset{+}{O}H_2 \longrightarrow CH_3 - C(CH_3)_2 - OH + H^+$$

كذلك من الدراسات الفراغية على التفاعلات التي تسير بهذه الميكانيكية وجد أنها تكون مصحوبة بفقدان النقاوة الضوئية، بمعنى أنه في حالة بدء التفاعل بمادة نشطة ضوئيا ذات تدوير محدد R أو S ، فإن الناتج يكون عبارة عن مخلوط راسيمي أحيانا، وأحيانا أخرى يكون بنسب مختلفة من S و R.

ويمكن تفسير ذلك اعتمادا على الميكانيكية، والتي تتضمن تكون مركب بيني هو عبارة عن كاربوكاتيون تكون فيه الروابط الثلاثة في نفس المستوى، أي أن ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة (التي سيتم عليها التفاعل)، والروابط الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد، وهذا راجع إلى أن تهجين ذرة الكربون هنا هو SP^2، وعليه فإن النيوكليوفيل يمكن أن يهاجم هذا الأيون الموجب من الجهتين بنفس النسبة،

وفي هذه الحالة يكون الناتج عبارة عن مخلوط راسيمي (Racemic mixture) غير نشط ضوئيا، كذلك فإن احتمالية مهاجمة النيوكليوفيل للكاربوكاتيون من إحدى الجهتين قد تزيد أو تقل، وذلك اعتمادا على عدة متغيرات، منها تركيب الكالربوكاتيون، تأثير المجموعة المغادرة وتأثير المذيب، وفيما يلي شكل تخطيطي يوضح ميكانيكية $S_N{}^1$:



ومن الأمثلة على التفاعلات التي تسير بميكانيكية $S_N{}^1$ ، هو التحلل المائي (Hydrolysis) للمركب النشط ضوئيا α – فينيل كلوريد الإيثيل (α -phenyl ethyl chloride) في محلول مائي للأسيتون (٨٠%)، والذي ينتج عنه ٩٧% مخلوط راسيمي.

كذلك من الأمثلة الأخرى، هو تفاعل المركب P-Methoxybenzhydryl hydrogen phthalate النشط ضوئيا مع الميثانول، حيث ينتج هنا مخلوط راسيمي من مشتق الميثيل ايثر، والذي يتكون عن طريق كسر الرابطة الكيل – أكسجين وتكون الكربوكاتيون، يليها ارتباط مجموعة الميثوكسي.

OMe
HC—Ph
O
O=C
HOOC
MeOH
OMe
CH
Ph OMe
+
COOH
COOH

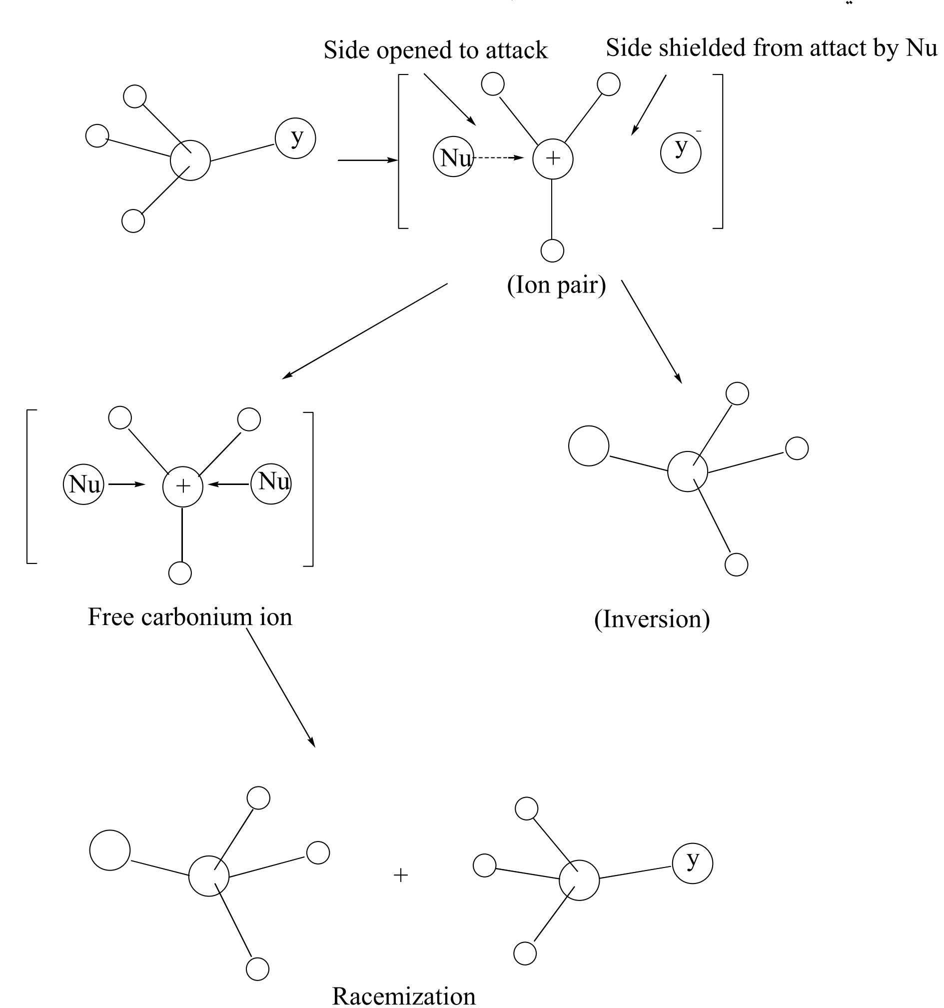
Optically active Racemic

وفي الغالب فإن ميكانيكية S_N^1 تؤدي إلى تكون خليط من الناتج المنقلب فراغيا والمخلوط الراسيمي، وكمثال على ذلك التحلل المائي الكحولي للمركب ٣ـكلورو ٣ ،٧ ـثنائي ميثيل أوكتان، حيث وجد أن الناتج يحتوي على ٧٠ إلى ٨٠% مخلوط راسيمي.

وكما ذكر سابقا، فإن نسبة المخلوط الراسيمي إلى الانقلاب الفراغي تعتمد على عدة عوامل، منها تركيب المادة المتفاعلة، وطبيعة المجموعة المغادرة والمذيب، وفي الحقيقة جد أنه كلما زاد استقرار الكاربوكاتيون المتكون من المادة المتفاعلة زادت نسبة الرسيمة (Racemization).

ويمكن أن يعزى عدم حدوث الرسيمة بشكل كلي، لنواتج التفاعلات التي تسير عبر ميكانيكية S_N^1 إلى عدة عوامل منه، حجم وطبيعة المجموعات المرتبطة بالذرة

المركزية، كذلك فإن عملية حجب الكاربوكاتيون بفعل المجموعة أو الأيون المغادر (Departing group) تلعب دورا مهما في هذا الأمر، كما هو موضح في المخطط القادم، فإن عملية الحجب الجزئي للايون المركزي بفعل المجموعة المغادرة، تؤدى إلى تقليل احتمالية الهجوم النيوكلوفيلى من هذه الجهة، وهذا بالتالي يؤثر على نسبة تكون أحد الأينانتيومرين.



٦-٣ العوامل المؤثرة على الاستبدال النيوكليوفيلي (S_N^1 و S_N^2):

هناك عدة عوامل تؤثر على سرعة ومسار تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي، من هذه العوامل المذيب، الكاشف النيوكليوفيلي، التركيب البنائي للمادة المتفاعلة، كذلك فإن الظروف الأخرى مثل درجة الحرارة والتركيز، لها دور في التأثير على هذا النوع من التفاعلات، وتجدر الإشارة هنا إلى أن ميكانيكيات التفاعل S_N^1 و S_N^2 ، يندر أن يتواجدان في حالتهما المثالية وبصورة انفرادية.

٦-٣-١ تأثير الباحث عن النواة: **Effect of nucleophile**

في التفاعلات التي تسير بميكانيكية SN^1 ، تحدث إضافة النيوكليوفيل في خطوة سريعة بعد تكون أيون الكربونيوم (والذي يتكون في الخطوة البطيئة)، ومن هنا فإن النيوكليوفيل لا يؤثر على معدل تفاعلات S_N^1.

أما في تفاعلات S_N^2 فإن الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل (R.D.S) هي خطوة تكوين الحالة الانتقالية، والتي تتضمن كلا من الباحث عن النواة والمادة المتفاعلة، ومن هنا فإن فعالية وتركيز الكاشف الباحث عن النواة لها أهمية كبيرة ومن المتوقع أن تكون الباحثات الجيدة عن النواة هي عبارة عن ذرات، أو جزيئات أو أيونات مانحة جيدة للإلكترونات، فمثلا ذرة النيتروجين هي نيوكليوفيل أفضل من ذرة الأكسجين.

نقص فعالية النيوكليوفيل ↓

$\ddot{N}H_2$	$C_2H_5\ddot{O}:$	$:\ddot{N}H_2$	$R-\ddot{S}:$	I^-
$H_2\ddot{N}C_2H_5$	$H\ddot{O}:$	$:\ddot{O}-H$	$R-\ddot{O}:$	Br^-
$\ddot{N}H_3$	$C_6H_5\ddot{O}:$	$\ddot{N}H_3$		Cl^-
$C_6H_5\ddot{N}H_2$	$CH_3CO_2^-$	H_2O		F^-
$P-NO_2-C_6H_5\ddot{N}H_2$	H_2O			

ولا تكمن كفاءة ذرة ما، أو جزيئة أو أيون كنيوكليوفيل في مدى قدرتها على منح الإلكترونات فقط، وإنما هناك عوامل أخرى تلعب دورا مهما، منها شكل هذا النيوكليوفيل وحجمه، وكمثال على ذلك أيوني الميثوكسيد (Methoxide) والبيوتوكسيد الثلثي (Tert- Butoxide)، حيث نلاحظ أن قاعدية هذين الأيونين متشابهة، إلا ان الميثوكسيد كيان أو جزيء صغير يمكنه الاقتراب من الذرة التي سيتم عليها الاستبدال بشكل أسرع، وأسهل مما هو في حالة الأيون الآخر الكبير الحجم، والذي من الممكن أن يدخل عامل الإعاقة الفراغية في تقليل فعاليته نتيجة حجمه.

$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-O^- \qquad H_3C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O^-$$

(Methoxide) (Tert - Butoxid)

٦-٣-٢ تأثير المجموعة المغادرة: Effect of leaving group

بالرجوع للميكانيكيتين S_N^1 و S_N^2 ، نجد أن الرابطة بين المجموعة المغادرة والذرة المركزية تكسر خلال الخطوة البطيئة، وبالتالي فإن للمجموعة المغادرة تأثيرا على معدل سرعة التفاعل في كل الميكانيكيتين، أيضا في كلا من S_N^1 وS_N^2 نلاحظ أن المجموعة المغادرة ترحل ومعها إلكتروناتها الرابطة، وبالتالي نستطيع

القول أن المجموعة المغادرة الأفضل، هي تلك المجموعة أو الذرة التي تستطيع أن تستوعب الإلكترونات بشكل أفضل، ومن هنا نستطيع القول أن المجموعات المغادرة الجيدة، هي القواعد القرينة للأحماض القوية، كذلك فإن فعالية المجموعات المغادرة، يمكن أن تتغير في حال تغير أحد العوامل الأخرى مثل: الكاشف، المادة المتفاعلة، مجموعة الألكيل أو المذيب، وكمثال على ذلك تعتبر مجموعتي الهيدروكسي والميثوكسي من المجموعات المغادرة الضعيفة، والتي يصعب استبدالها على ذرة الكربون الألفاتية، في المقابل وجد أن الكحولات والاثيرات يمكن تحويلها إلى بروميدات الألكيل باستخدام HBr، في حين وجد أنها خاملة تجاه Br^- في المذيبات المتعادلة، ويمكن تفسير ذلك بأن مجموعتي OR- وOH- تتحول إلى

$$-\overset{+}{O}H_2 \text{ و } -\overset{+}{O}(R)(H)$$

بفعل الأحماض، وهذا يجعل منهما مجاميع مغادرة جيدة.

٦-٣-٣ تأثير التركيب وموضع الاستبدال:

Effect of structure and position of substitution

أجريت العديد من الدراسات التي تم من خلالها مقارنة معدل السرعات النسبية للعديد من المركبات، بهدف توضيح تأثير تركيب المادة المتفاعلة على فعاليتها، وكمثال على ذلك النتائج الآتية، والتي تم الحصول عليها من تفاعل التحلل المائي لبعض بروميدات الألكايل تحت ظروف S_N1:

R-	K نسبية
CH_3-	1
$CH_3 - CH_2$ -	1
$(CH_3) - CH$ -	12
$(CH_3)_3 - C$	1.2×10^6

for the reaction $R - Br + H_2O \longrightarrow R - OH$

وبمقارنة ثوابت المعدل K ، نلاحظ أنه عند الانتقال من المواد المتفاعلة الأولى إلى الثالثية، تزداد سرعة التفاعل وبشكل كبير (10^6 ضعفا تقريبا)، وذلك للتفاعلات التي تسير بميكانيكية S_N^1.

أما عند مقارنة معدلات تفاعلات الاستبدال من الدرجة الثانية S_N^2 والتي تمت على ذرة الكربون الأولية ولكن بتغيير تركيب باقي الجزيئة (كما هو موضح في النتائج المدونة لاحقا)، فقد لوحظ أن زيادة التفرع في الجزيئة تعمل على زيادة الإعاقة الفراغية، وبالتالي تقلل من سرعة التفاعل، وهذه الإعاقة تظهر أيضا وبشكل أكبر عندما تكون التفرعات على الذرة التي يتم عليها الاستبدال.

R-	K نسبية
CH_3-	30
$CH_3 - CH_2$ -	1
$(CH_3)_2$ - CH -	0.002
$(CH_3)_3$ - C -	0.001
$(CH_3)_3 - C - CH_2$ -	$1X10^{-4}$

for the reaction $R - X + Nu: \longrightarrow R - Nu$

ومما سبق يتضح أن تفاعلات الاستبدال أحادية الجزيئية S_N^1 تكون مفضلة عند ذرات الكربون الأكثر تفرعا والتي تعطي كاربوكاتيونات أكثر استقرارا، وعلى العكس من ذلك في حالة تفاعلات S_N^2 نظرا لعدم تكون كاربوكاتيونات، بل وجود حالة انتقالية خماسية التناسق يكون فيها النيوكليوفيل والمجموعة المغادرة مرتبطان بالذرة المركزية في نفس الوقت، والجدول الآتي يوضح تأثير بعض المجموعات على استقرار الكربوكاتيونات، معبرا عن ذلك بالمعدلات النسبية لتفاعل الاستبدال أحادي الجزيئية S_N^1 للتفاعل الآتي:

$$R - Cl + C_2H_5OH \longrightarrow ROC_2H_5$$

R	نسبية K
CH_3-CH_2-	1.2×10^{-4}
$CH_2 =$ CH- CH_2-	0.04
C_6H_5 - CH_2 -	0.08
$(CH_3)_3$ - C -	1
$(C_6H_5)_2$ - CH -	300
$(C_6H_5)_3$ - C -	3×10^6
CH_3 - CH_2 - O - CH_2 -	$> 10^9$

ويتضح من الجدول، أنه كلما زاد استقرار الكربوكاتيون، كلما زادت سرعة التفاعل بمسار S_N^1 .

وكما ذكرنا سابقا، فإن لتركيب وشكل الجزيئة الفراغي وخاصة بالقرب من الذرة المركزية، دورا كبيرا في تحديد مسار التفاعل وسرعته، فإذا كانت الجزيئة متفرعة فإن العوامل الفراغية ستعمل على إعاقة سير التفاعل عبر مسار S_N^2 وذلك لزيادة المزاحمة الفراغية كلما اقترب النيوكلوفيل من الذرة المركزية، مما يقلل من احتمالية تكون الحالة الانتقالية، ومن هنا فإن المسار S_N^2 مفضل في حالة الذرات قليلة التفرع، مثل ذرات الكربون الأولية.

ومما تجدر الإشارة إليه، هو إمكانية حدوث ما يعرف بإعادة الترتيب (Rearrangement) في التفاعلات التي تسير بميكانيكية S_N^1، وتؤدي هذه العملية إلى تكون نواتج غير متوقعة (كما هو موضح في المثال القادم)، ويحدث ذلك بانتقال

مجموعة الكيل أو أيون هيدريد من إحدى ذرات الكربون إلى ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة، وذلك لتكوين كاربوكاتيون أكثر استقرارا.

$$H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-Br \xrightarrow[S_N2]{CH_3CH_2O^-} H_3C-C(CH_3)_2-CH_2\,OCH2CH_3$$

$$H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-Br \xrightarrow[S_N1]{CH_3CH_2OH} H_3C-\overset{+}{C}(CH_3)_2-CH4 \xrightarrow{\text{Rearrangment}} H_3C-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2CH_3$$

$$H_3C-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH} H_3C-C(CH_3)=CH-CH_3 + H_3C-C(CH_3)(OC_2H_5)-CH_2CH_3$$

2-methyl-2butene
(Elimination product)

tert-pentylethylether
(S_N1-substitution product)

وبالإضافة لأهمية هذا المثال في توضيح عملية التحول الموضعي أو إعادة الترتيب، فهو يبين تأثير النيوكليوفيل على مسار التفاعل، فنلاحظ أن النيوكليوفيل الأكثر قاعدية وهو $C_2H_5O^-$ ، يعزز حدوث ميكانيكية S_N^2، بينما النيوكليوفيل الأضعف، وهو هنا C_2H_5OH يعزز ميكانيكية S_N^1، ومن ناحية أخرى فإن هذا المثال يبين التداخل بين تفاعلات الاستبدال S_N^1، وتفاعلات الحذف (Elimination)، ويستدل على ذلك من تكون المركب غير المشبع ٢ـ ميثيل ـ٢ـ بيوتين.

ومن الجدير بالذكر هنا أيضا، أن لهاليدات البنزيل والأليل (Benzyl & Allyl)، نشاط واضح للتفاعل عبر مسارات الاستبدال النيوكليوفيلي (أنظر البند ٦-٦)، وهذا يتفق مع الحقائق التي تثبت أن الرابطة -C X في الهاليدات الأليلية والبنزيلية، أضعف بمقدار 12 K.cal/mol من نظيرتها الموجودة في الهاليدات المشبعة، وعليه

فإن الرابطة C-X في الهاليدات الأليلية والبنزيلية تكون أسهل كسرا، مما يجعلها نشطة تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلي.

$CH_3CH_2—Cl$	$CH_2=CH_2—CH_2—Cl$ (Allylic)	$C_6H_5CH_2—Cl$ (Benzylic)
81K.cal/mol	69K.cal/mol	70K.cal/mol

وتأثير تركيب المادة المتفاعلة على ميكانيكية أو مسار التفاعل، يتضح هنا من تتبع تفاعل كل من CH_3-Br ، CH_3-CH_2-Br ، $(CH_3)_2$CH-Br ، $(CH_3)_3$C-Br مع محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم الكحولي، حيث وجد أن بروميد الميثيل وبروميد الايثيل، تتبع مسار S_N^2 ، أي أنها تتبع القانون ثنائي الجزيئية، في حين أن بروميد الأيزوبروبيل يتفاعل عبر كلا المسارين S_N^1 و S_N^2، وأن نسبتهما إلى بعضهما البعض، تعتمد على التركيز الأولي لأيون الهيدروكسيل، أما بروميد البيوتيل الثلثي فيتفاعل عبر المسار S_N^1 وبشكل كلي تقريبا.

٦-٣-٤ تأثير المذيب: **The Effect of solvent**

بشكل عام يمكن القول أن التفاعلات التي تسير بميكانيكية S_N^1 تتأثر بقطبية المذيب بشكل كبير، حيث لوحظ من التجارب أنه كلما زادت قطبية المذيب زادت سرعة التفاعل وفعاليته، ويمكن تفسير ذلك على أساس أن زيادة قطبية المذيب تزيد من إذابة أزواج الأيونات (Ion-pairs)، كذلك فإن زيادة قطبية المذيب تساعد في تكوين الكاربوكاتيون. ومن أهم عمليات الإذابة هنا، هي إذابة الكاتيونات مثل الكاربوكاتيون وتتم هذه العملية عن طريق الارتباط بالأزواج الإلكترونية الحرة للمذيب، أما إذابة الأنيونات فتتم عن طريق الترابط الهيدروجيني (Hydrogen bonding)،

وتعرف المذيبات التي لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الطوائف المختلفة (كاتيونات، أنيونات، جزيئات) بالمذيبات البروتونية (Protic solvents)، مثل: H_2O، $HCOOH$، CH_3COOH، أما المذيبات التي لا تحتوي على هيدروجين قادر على تكوين روابط هيدروجينية فتعرف بالمذيبات اللابروتونية (Aprotic solvents) مثل: CH_3COCH_3، $(CH_3)_2SO$، $HCON(CH_3)_2$، $(C_2H_5)_2O$.

أما بالنسبة لتفاعلات S_N^2 ، فقد وجد أن التغير في قطبية المذيب ليس له تأثير كبير على سرعة التفاعل، وأن زيادة قطبية المذيب تعمل على تقليل معدل التفاعل ولكن بشكل ضئيل، وهذا يحدث لأن زيادة القطبية لا تؤدي إلى استحداث شحنات جديدة، كذلك تعمل زيادة القطبية على تثبيط الشحنات الموجودة على الحالة الانتقالية والناتجة من الاستقطاب.

$$\bar{Nu} + R-X \longrightarrow \overset{-\delta}{Nu} \ldots\ldots R \ldots\ldots\overset{-\delta}{X} \longrightarrow Nu-R + X^-$$

ومن ناحية أخرى فقد وجد أن تغيير المذيب من البروتوني (Protic) إلى المذيب اللابروتوني (Aprotic) يؤدي إلى تغير واضح في معدلات التفاعلات التي تسير بمسار S_N^2 ، وكمثال على ذلك، زيادة معدل تفاعل يوديد الميثيل مع أزيد الصوديوم (NaN_3)، بما يعادل $٤,٥\times١٠^{٤}$ ضعفا عند تغيير المذيب من الميثانول إلى ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، بالرغم من تقارب هذين المذيبين في القطبية (لاحظ الجدول القادم).

$$CH_3I + NaN_3 \longrightarrow CH_3-N_3 + NaI$$

وفيما يلي جدول يوضح بعض المذيبات البروتونية، واللابروتونية وقيم ثابت العزل لها.

بروتوني (protic)	ثابت العزل (Debye) At 25 ˚C	لابروتوني (aprotic)
H_2O	٨١	
HCOOH	٥٩	
	٤٥	$(CH_3)_2SO$
	٣٨	CH_3CN
	٣٧	(DMF) $HCON(CH_3)_2$
CH_3OH	٣٣	
CH_3CH_2OH	٢٤	
	٢٣	CH_3COCH_3
$(CH_3)_2CHOH$	١٨	
$(CH_3)_3COH$	١١	
	٧	THF
CH_3CO_2H	٦	
	٤	$(C_2H_5)_2O$
	٢	CCl_4، C_6H_6 ،$n\text{-}C_5H_{12}$

٦-٤ أمثلة لتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون المشبعة:

٦-٤-١ تخليق وليمسن للإيثرات:

Williamson synthesis (Preparation of Ethers)

يعتبر تخليق وليمسن من أهم الطرق المستخدمة لتحضير الايثرات (Ethers)، وذلك لإمكانية تحضير الإيثرات المختلفة عن طريق هذا التفاعل، فيمكن عن طريقه تحضير الإيثرات المتماثلة، وغير المتماثلة، أيضا وباستخدام هذه الطريقة يمكن تحضير الإيثرات ثنائية الألكيل، وإيثرات الألكيل أريل.

يعتمد تخليق وليمسن في الأساس على مفاعلة هاليدات الألكيل (Alkyl halides)، مع ألكوكسيد الصوديوم، أو فينوكسيد الصوديوم، ويتضمن التخليق هنا تفاعل استبدال نيوكليوفيلي لذرة الهلوجين في هاليد الألكيل، بمجموعة الألكوكس، أو مجموعة فينوكسي.

$$R-X + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}R' \longrightarrow R-O-R' + NaX$$

$$R-X + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}Ar \longrightarrow R-O-Ar + NaX$$

ومن أهم الأمور في تخليق وليمسن هو الاختيار المناسب للمواد المتفاعلة لتخليق المركب الهدف (Target Compound)، وخاصة في حالة ما إذا كان هذا المركب إثير غير متماثل، فعلى سبيل المثال إذا كان الهدف تحضير المركب Ethyl tert-butyl ether ، فهناك مسارين محتملين لهذا التحضير، أولهما هو مفاعلة بيوتوكسيد الصوديوم الثالثي مع بروميد الإيثيل، والمسار الثاني يتضمن مفاعلة بروميد البيوتيل الثالثي مع إيتوكسيد الصوديوم، ونظرا لاحتمال تداخل تفاعلات الحذف (Elimination) مع تفاعلات الاستبدال، فإنه من الممكن ترافق المسار المحتمل الثاني سابق الذكر بنسبة كبيرة من تفاعلات الحذف، وذلك بسبب إمكانية تكون كاربوكاتيون ثالثي من هاليد الإلكيل، في المقابل فإن احتمالية حدوث تفاعل حذف في المسار الأول أقل بشكل كبير.

$$CH_3CH_2-Br + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}-C(Me)_2-Me \longrightarrow CH_2CH_2O-C(Me)_2-Me$$ ناتج استبدال

$$Me-C(Me)_2-Cl + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}-CH_2-CH_3 \longrightarrow Me-C(Me)=CH$$ ناتج حذف

ويمكن أن تعزى إمكانية تكون ناتج الحذف في الحالة الثانية إلى عدة أسباب من أهمها تكون كاربوكانيون ثالثي أكثر استقرار مع وجود قاعدة قوية متمثلة في أيون الأيثوكسيد، كذلك وكما هو معروف فإن هاليدات الألكيل الثالثية أكثر قابلية لتفاعلات الحذف من نظيراتها الثانوية، وهذه الأخيرة أكثر قابلية لتفاعلات الحذف من هاليدات الألكيل الأولية، وهذا ما يجب أخذه في الاعتبار عند وضع خطة لتحضير إيثر معين حسب تخليق وليمسن.

وبنفس النمط السابق، يمكن توقع مسارين لتحضير الأريل الكيل إيثر (Arylalkylether)، فعلى سبيل المثال إذا كان الهدف تحضير المركب فينيل إيثيل إيثر فالمتوقع أن يتكون من مفاعلة أيون الإيثوكسيد مع البرومو بنزين أو الكلوروبنزين، وهذا المسار يمكن استبعاده لقلة فعالية هاليدات الاريل تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي. أما المسار الثاني المحتمل لتحضير المركب سابق الذكر حسب طريقة وليمسن، فهو يتأتى بتفاعل كلوريد أو بروميد الإيتيل مع أيون الفينوكسيد.

$$C_6H_5Br + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}-CH_2-CH_3 \longrightarrow \text{No - reaction}$$

Bromobenzene — Sodium ethoxide

$$CH_3CH_2Br + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}-C_6H_5 \longrightarrow CH_3CH_2O-C_6H_5 + NaBr$$

Ethylbromide — Sodium phenoxide — Phenyl ethyl ether

وكون أن الألكوكسيدات والفينوكسيدات عادة ما تحضر من الكحولات والفينولات المقابلة، وكذلك فإن هاليدات الألكيل غالبا ما تحضر من الكحولات، عن طريق تفاعلات الاستبدال الينوكليوفيلية، فإنه يمكن القول أن تخليق وليمسن يتضمن

تحضير الإيثرات من المركبات المحتوية على مجموعة هيدروكسيل، وفي الحقيقة وفي بعض الحالات كما في تحضير الإيثرات المحتوية على شق ميثيلي، مثل الفينيل ميثيل إيثر، يستعاض عن هاليدات الميثيل ذات الأسعار المرتفعة نسبيا، بكبريتات الميتيل كما هو في الأمثلة الآتية:

$$CH_3OSO_2OCH_3 + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{O}-C(Me)_3 \longrightarrow CH_3-O-C(Me)_3$$

Methyl tert-butyl ether

$$C_6H_5-CH_2\overset{-}{O} + CH_3\,OSO_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_2OCH_3$$

Benzyl methyle ether

$$C_6H_5-\overset{-}{O}\,\overset{+}{Na} + CH_3\,OSO_2OCH_3 \longrightarrow C_6H_5-OCH_3$$

Anisol

٦-٤-٢ ألكلة الأمينات: **Alkylation of amines**

عند معالجة هاليدات الألكيل بواسطة الأمونيا، يكون الناتج عبارة عن خليط من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية، بالإضافة إلى تكون نسبة من أملاح الأمونيوم الرباعية، والسبب في تكون هذا الخليط، هو تفاعل الأمين الأولي الناتج من تفاعل الأمونيا مع هاليد الألكيل، مع جزيئات من الهاليد العضوي، وتستمر هذه العملية، حيث يتفاعل الأمين الثانوي الناتج من الخطوة الثانية، مع هاليد الألكيل مرة أخرى لينتج الأمين الثالثي، وعادة عند إجراء هذا التفاعل عمليا تستخدم كميات

زائدة من الأمونيا لتجنب تكون هذا الخليط من الأمينات، وذلك بإضافة هاليد الألكيل إلى الكمية الزائدة من محلول النشادر المذاب في الكحول، وتتم هنا الإضافة ببطء مع التقليب المستمر، ويمكن تمثيل تكون خليط الأمينات بالمعادلات التوضيحية الآتية:

$$R-Cl + \ddot{N}H_3 \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{Cl}$$

$$R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{Cl} + \ddot{N}H_3 \rightleftharpoons R-NH_2 + \overset{+}{N}H_4\ \overset{-}{Cl}$$

$$R-NH_2 + R\text{-}Cl \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{Cl}$$

$$R_2\overset{+}{N}H_2\ \overset{-}{Cl} + \ddot{N}H_3 \rightleftharpoons R_2\ddot{N}H + NH_4Cl$$

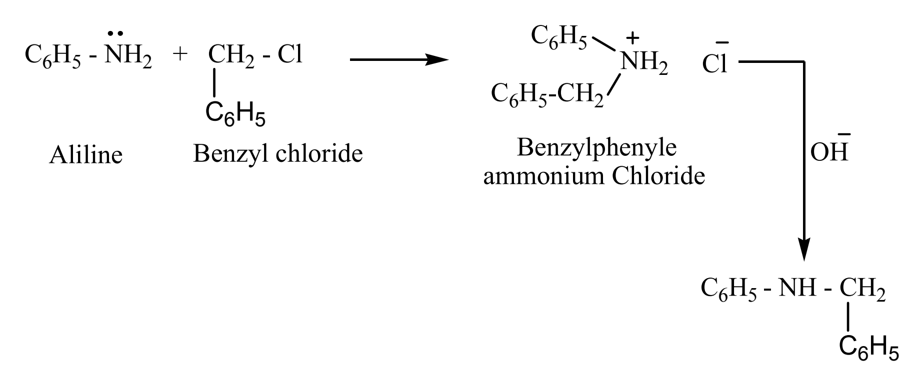
$$R_2\ddot{N}H + R\text{-}Cl \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H\ \overset{-}{Cl}$$

ومن الأمثلة على استخدام هذا التفاعل في تخليق الأمينات، هو تحضير الجلايسين (Glaycine).

$$CH_3\text{-}COOH \xrightarrow{Cl_2/P} \underset{Cl}{CH_2}\text{-}COOH \xrightarrow{\text{excess } NH_3} \underset{Cl}{CH_2}CO\overset{-}{O}\ \overset{+}{N}H_4 \xrightarrow{H^+} \underset{NH_2}{CH_2}COOH$$

Glycine

ومن جهة أخرى، يمكن الإستعاضة عن الأمونيا بأحد أنواع الأمينات، وذلك بهدف تحضير أمين آخر، فمثلا يمكن تحضير البنزيل فينيل أمين (Benzyl phenyl amine) من تفاعل الأنيلين مع كلوريد البنزيل، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



ومن المعادلة السابقة، يتضح أن هذا التفاعل هو استبدال نيوكليوفيلي على ذرة الكربون الحاملة للهالوجين في هاليد الألكيل، ويلعب الأمين هنا دور النيوكليوفيل، ويتوقع أن يكون مسار التفاعل هو S_N^2 . كذلك يمكن تحضير الأمينات الأولية وبصورة أفضل، عبر تفاعل استبدال نيوكليوفيلي يتضمن تحويل هاليد الألكيل إلى أزيد الألكيل، وذلك عن طريق مفاعلته مع أيون الأزيد، ومن ثم اختزال المركب الناتج إلى الأمين المقابل، باستخدام هيدريد الليتيوم والألومينيوم ($LiAlH_4$).

$$RCH_2 - Cl + NaN_3 \xrightarrow{S_N2} R - N = \overset{+}{N} = \overset{-}{N} \xrightarrow{LiALH_4} R - CH_2 - NH_2$$

ومن الطرق الأخرى المستخدمة لتحضير الأمينات الأولية، والمتضمنة لتفاعل استبدال نيوكليوفيلي على ذرة الكربون المشبعة، هو تفاعل جبريل (Gabriel reaction)،

والذي يتم فيه مفاعلة فثالميد البوتاسيوم (Potassium phtalimide) مع هاليدات الألكيل لينتج N-الكيل فثالميد، والذي يعامل بالهيدرازين أو بمحلول قلوي لينتج الأمين الأولي ونواتج أخرى، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

N - H → (KOH) → $\bar{N}$ $\overset{+}{K}$ → ($\overset{+\delta}{R}$ - $\overset{-\delta}{X}$) → N-R

N-R → (NH_2-NH_2, EtOH) → C−NH-NH_2 / C−NH-R → N H / N H + R - $\ddot{N}H_2$

N-R → (2KOH) → COO^- K^+ / COO^- K^+ + RNH_2

يتميز هذا التفاعل بمنع حدوث عملية الألكلة المتعددة، والتي تحدث في حالة استخدام الأمونيا، أو الأمينات لتخليق أمينات أخرى، ويسير هذا التفاعل عبر ميكانيكية إستبدال نيوكليوفيلي لذرة هالوجين هاليد الألكيل بمجموعة N–فثاليميد والتي تهاجم عبر المزدوج الألكتروني الحرة لذرة النيتروجين.

٦-٥ ميكانيكية الاستبدال النيوكليوفيلي الداخلي $S_N{}^i$

The internal nucleophilic substitution mechanism ($S_N{}^i$)

يستخدم كلوريد الثيونيل ($SOCl_2$) (Thionyl chloride) بشكل كبير وفعال لتحويل الكحولات إلى كلوريدات الكيل، ومن الدراسات الكيناتيكية وجد أن هذه التفاعلات ذات مرتبة ثنائية (Second Order Reaction).

$$Rate = K[R\ OH]\ [SOCl_2]$$

ومن ناحية أخرى فإن الدراسات الفراغية أثبتت أن هذا التفاعل يكون مصحوبا باحتفاظ بالهيئة الفراغية (Retention of configuration)، مما يدل على أن هذا التفاعل لا يسير بميكانيكية S_N^2 العادية، ومن ناحية أخرى ومن دراسة المركبات الوسطية المتكونة أثناء التفاعل، أمكن فصل والتعرف على مشتق الاستر للكلوروسلفيت (ROSOCl) والذي وجد أنه يتحلل بالحرارة إلى SO_2 وكلوريد الألكيل.

$$R - OH \xrightarrow{SOCl_2} R-O-\overset{\overset{O}{||}}{S}-Cl \xrightarrow{heat} R - Cl + SO_2$$

ومن هنا أمكن وضع ميكانيكية لهذا التفاعل تتضمن خطوتين، الخطوة الأولى هي تكون الكلوروسلفيت، والخطوة الثانية هي تحول الكلوروسلفيت إلى الناتج، وهذه الخطوة الأخيرة يمكن أن تفسر تكون ناتج محتفظ بالهيئة الفراغية حيث أن ذرة الكلور في الكلوروسلفيت تهاجم ذرة كربون مجموعة الألكيل من نفس الجهة المرتبطة منها مع الأكسجين، وذلك بعد حدوث استقطاب للرابطة C-O.

$$\overset{+\delta}{R}-\overset{-\delta}{O}-S(=O)-\ddot{Cl}: \longrightarrow R - Cl + SO_2$$

وفي وجود زيادة (excess) من أيون الكلوريد في مخلوط التفاعل، فإنه من الممكن تكون ناتج منقلب فراغيا، ويفسر ذلك بإمكانية مهاجمة أيون الكلوريد لذرة الكربون المرتبطة بمجموعة OSOCl- من الجهة المضادة، ويحدث ذلك أيضا إذا أجري التفاعل في وجود قاعدة مثل البيريدين، وفي هذه الحالة فإن كلوريد الهيدروجين المتكون في الخطوة الأولى من تفاعل R-OH مع $SOCl_2$ ، يتفاعل مع

القاعدة مكونا أيونات Cl^- ، والتي تعمل كنيوكليوفيلات. ومن الأمثلة الأخرى على ميكانيكية S_N^i هو تحلل مركبات ألكيل كلوروفورمات (Alkylchloroformates) (ROCOCl)، إلى CO_2 و R-Cl.

٦-٦ الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون الأليلية:

Nucleophilic substitution at The Allylic carbon atom: S_N2' و S_N1'

ميكانيكيات الاستبدال S_N1' و S_N2' :

تستجيب المركبات المحتوية على ذرة هالوجين مرتبطة بذرة كربون الليلية (Allylic carbon) لتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي، وبشكل جيد وسريع، وعادة ما تكون هذه التفاعلات مصحوبة بعمليات إعادة الترتيب (Rearrangement)، فعلى سبيل المثال، عند معالجة مركب من هذا النوع بالكواشف النيوكليوفيلية، وتحت ظروف تفاعل S_N^1 ، عادة ما نحصل على ناتجين كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Me-CH(Cl)-CH=CH_2 \xrightarrow{EtOH} \qquad Me-CH=CH-CH_2-Cl \xrightarrow{EtOH}$$

$$Me-CH(OEt)-CH=CH_2 \; + \; Me-CH=CH-CH_2-OEt$$

ويمكن تفسير تكون الناتجين من خلال تفحص المركب الوسطي المتكون خلال التفاعل، وهو عبارة عن أيون كربوني موجب (Carbonium ion) مثبت بالرنين كما هو موضح فيما يلي.

$$\left[Me\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH=CH_2 \longleftrightarrow Me\text{-}CH\text{-}CH=\overset{+}{C}H_2 \right] \bar{Cl}$$

$$Me\text{-}\overset{+\delta}{CH} \text{---} CH \text{---} \overset{+\delta}{CH_2}$$

ومن الشكل يتضح أن هذا المركب الوسطي يمكن أن يهاجم في موقعين بواسطة النيوكليوفيل، مما يؤدي إلى تكون ناتجين، كذلك ومن جهة أخرى، يمكن أن تحدث عملية إعادة الترتيب في تفاعلات الاستبدال على ذرة الكربون الأليلية، وتحت ظروف S_N^2، وهنا وفي هذه الحالة يهاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون γ بدلا من الموقع الأليلي المعتاد، كما هو موضح في المثال العام الآتي:

$$R(R_1)C=C(R_4)\text{-}C(R_2)(R_3)\text{-}X + \bar{y}: \longrightarrow R\text{-}C(R_1)(y)\text{-}C(R_4)=C(R_2)(R_3)\text{-}X + \bar{x}$$

ومن المثال، يتضح أن الناتج مركب يحتوي على ذرة كربون الليلية حاملة للنيوكليوفيل المهاجم (y)، كذلك فإن المجموعة X غادرة الجزيئة، وهذا يعني أن ما حدث في التفاعل، هو استبدال للمجموعة X بالمجموعة y ، ولكن الموقع الذي ارتبطت به المجموعة المهاجمة، ليس هو نفس الموقع الذي تم انتزاع المجموعة المغادرة منه، وتعرف الميكانيكية التي يتبعها هذا النوع من التفاعلات بـ$SN^{2'}$، وفي حقيقة الأمر أن هذه الميكانيكية تم توقعها نظريا (Theoretically)، قبل اثباتها والتأكد منها بشكل عملي، وتتضمن هذه الميكانيكية تغيرا لموقع ذرة الكربون الأليلية، وهذا ما يعرف بإزاحة الموقع الأليلي (Allylic chift)، عن طريق انتقال الرابطة المزدوجة،إن هذه الميكانيكية $SN^{2'}$ ، تحدث عادة عندما تكون ظروف التفاعل مواتية لمياكانيكية S_N^2

بشرط أن يكون تركيب الجزيئة، والعوامل الفراغية فيها غير مهيئة لميكانيكية $S_N{}^2$ ومن المثبت عمليا أن عدد قليل من المركبات ذات الصيغة $(C = C\ CH_2X)$ ، تتبع ميكانيكية $S_N{}^2$ ، في حين وجد أن الغالبية العظمى من المركبات ذات الصيغة $(C = C\ CR_2X)$ تتبع المسار المتضمن لعملية إعادة الترتيب $SN^{2'}$.

إن أهم الأدلة على صحة هذه الميكانيكية $SN^{2'}$ ، تم استنتاجها من دراسة تفاعل المركب ثنائي إيثيل أمين مع المركب ٣ـكلورو ـ١ـبيوتين، وذلك بإتباع تقنية الوسم النظيري (Isotopic labeling) للذرات التي تحدث تغيرات للروابط حولها عند الانتقال من المواد المتفاعلة إلى الحالة الانتقالية، وتتم هذه العملية بالتتابع، (أي يتم وسم إحدى الذرات في كل مرة)، فإذا كانت هذه الميكانيكية صحيحة، فإن الوسم النظيري عند كل من ذرة النيتروجين، ذرات الكربون ١، ٢، ٣ ، وذرة الكلور سيؤدي إلى تغير في معدل التفاعل، في كل مرة، وهذا ما وجد عمليا.

$$Et_2\ddot{N}H + CH_2=CH-\underset{\underset{Me}{|}}{CH}-Cl \xrightarrow{SN^{2'}} Et_2\overset{+}{N}H-CH_2-CH=CH-Me + \overline{Cl}$$

من جهة أخرى وفي بعض المركبات، تكون المجموعة المغادرة والمرتبطة بالموقع الأليلي، قادرة على التفاعل عبر مسار الإستبدال النيوكلوفيلي الداخلي $S_N{}^i$ (راجع البند٦-٥)، مع فارق بسيط، وهو مهاجمة النيوكليوفيل لذرة الكربون γ بدلا من ذرة الكربون α في حالة $S_N{}^i$ ، وكمثال على ذلك ما يحدث في تفكك مشتقات الكلوروسلفيت (Chlorosulphites)، والتي يمكن تمثيلها كما يلي:

$$\ddot{Cl}-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-O^{-\delta}-CH_2^{+\delta}-C=C\langle \longrightarrow Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=CH_2$$

تسمى الميكانيكية في هذه الحالة $S_{Ni'}$ وكما هو ملاحظ أن النيوكليوفيل في هذا المسار يهاجم ذرة الكربون γ بدلا من ذرة الكربون α .

كذلك من الأمثلة الأخرى والتي ثبت أنها تتبع المسار $S_{Ni'}$، هي تفاعلات كلوريد الثايونيل (Thionyl chloride) مع الكحولات الموضحة في المعادلات الآتية:

$$CH_3 - CH = CH - CH_2 - OH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{Ether}} Me - \underset{H}{\overset{Cl}{C}} - \underset{H}{C} = CH_2$$

2-Buten-1-ol %100

$$Me - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{C} = CH_2 + SOCl_2 \xrightarrow{\text{Ether}} Me - CH = CH - CH_2 - Cl$$

3-Buten -2-ol %100

الفصل السابع

الإضافة الإلكتروفيلية على الرابطة المزدوجة

ويتضمن هذا الفصل:

٧-١ إضافة الأحماض.

٧-٢ إضافة الماء.

٧-٣ إضافة الهالوجينات.

٧-٤ تكوين الهالوهيدرين.

٧-٥ الازدواج (إضافة الألكينات):

٧-٦ إعادة الترتيب.

٧-٧ تكوين الدايولات.

٧-٨ الفعالية والتوجيه في تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية على الرابطة المزدوجة.

٧-٩ الإضافة الالكتروفيلية على الدايينات المتبادلة.

الإضافة الإلكتروفيلية على الرابطة المزدوجة($>C=C<$):

Electrophillic addition to double bound:

تعتبر الألكينات من ضمن المركبات غير المشبعة، لأن ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ليس لديهما العدد الأقصى من الذرات أو المجموعات المرتبطة، ولهذا السبب فإن هاتين الذرتين قابلتين لتفاعلات الإضافة، والتي تعتبر من أهم مميزات المركبات غير المشبعة.

تتكون الرابطة المزدوجة من رابطة قوية تعرف بالرابطة سجما (σ) ورابطة أخرى ضعيفة تعرف بالرابطة باي (π)، إن إلكترونات الرابطة باي تكون مرتبطة مع ذرتي الكربون بشكل أقل مما في حالة الرابطة سجما، وبالتالي فهي قابلة للاستقطاب بشكل أكبر (More polarisable).

تتفاعل الرابطة المزدوجة كمانح للإلكترونات في العديد من تفاعلاتها، وعليه فهي تتفاعل مع المواد أو الجزيئات ذات النقص الإلكتروني، والتي تعتبر الكتروفيلات (Electrophiles).

إن العديد من المواد يمكن أن تضاف إلى الرابطة المزدوجة لتعطي مركبات أخرى ذات مجاميع وظيفية مختلفة، ومن هنا تأتي أهمية المركبات غير المشبعة في التخليق العضوي، ومن هذه المواد التي يمكن إضافتها إلى الرابطة المزدوجة، الهالوجينات، هاليدات الهيدروجين، حمض الكبريتيك والماء وغيرها.

$$\rangle C=C\langle \xrightarrow{Br_2} -\overset{|}{\underset{Br}{C}}-\overset{Br}{\underset{|}{C}}-$$

$$\rangle C=C\langle \xrightarrow{HBr} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{Br}{C}}-$$

$$\rangle C=C\langle \xrightarrow{H_2SO_4} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{OSO_3H}{C}}-$$

$$\rangle C=C\langle \xrightarrow{H_2O\ /\ H^+} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$$

$$\rangle C=C\langle \xrightarrow{Br_2\ /\ H_2O} -\overset{|}{\underset{HO}{C}}-\overset{|}{\underset{Br}{C}}-$$

إن كل هذه التفاعلات على الرابطة المزدوجة تسير تقريبا بنفس الميكانيكية وهي عبارة عن ميكانيكية الإضافة الالكتروفيلية (Electrophilic Addition mechanisme)، مع بعض الفروقات البسيطة في بعض الحالات، والتي سنوضحها كلا في وقته، وسميت هذه الميكانيكية بالالكتروفيلية، لأن الجزء من الكاشف الذي يضـاف في الخطوة الأولى، هو الجزء الموجب (الالكتروفيل)، وعلى سبيل المثال في حالة إضافة HCl ، H_2SO_4 ، Br_2 ، يكون الجزء الذي يضاف في الخطوة الأولى هو H^+ و H^+ و Br^+ على الترتيب.

١-٧ إضافة الأحماض: **Addition of acids**

يتم تفاعل إضافة الأحماض إلى الرابطة المزدوجة عبر ميكانيكية أيونية الكتروفيلية، تتم فيها إضافة الجزء الموجب (عادة H^+) إلى الرابطة المزدوجة في

الخطوة الأولى، يلي ذلك إضافة الجزء الآخر من الكاشف إلى ذرة الكربون الأخرى، ومن دراسة العديد من تفاعلات الإضافة على الرابطة المزدوجة، وجد أن الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S).

$$1)\quad >C=C< \;+\; \overset{+\delta}{E}-\overset{-\delta}{X} \xrightarrow{\text{Slow}} -\underset{E}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}- \;+\; X^-$$

ومن المعادلة أعلاه نلاحظ أن هذه الخطوة تؤدي إلى تكون أيون كربوني موجب (Carbocation) أو أيون الكربونيوم، يتبع ذلك الخطوة الثانية، وهي خطوة سريعة يتم فيها ارتباط أيون الكربونيوم مع الجزء السالب من الكاشف، ليعطي الناتج.

$$2)\quad -\underset{E}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}- \;+\; X^- \xrightarrow{\text{Fast}} -\underset{E}{\overset{|}{C}}-\underset{X}{\overset{|}{C}}-$$

وبالتالي يمكن تمثيل إضافة الأحماض على الرابطة المزدوجة كما يلي:

$$CH_3-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + Cl$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + Cl^- \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

$$CH_3-CH=CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + \overset{-}{O}SO_3H$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + \overset{-}{O}SO_3H \longrightarrow CH_3-\underset{OSO_3H}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

۷-۲ إضافة الماء: **Addition of water (Hydration)**

من المعروف أن الألكينات لا تتفاعل مع الماء إلا في وجود الحوامض البروتونية، والتي تعمل على تكوين الكربوكاتيون بإضافة البروتون أو أيون الهيدرونيوم (والذي يتكون من تفاعل الماء مع الحمض) إلى الرابطة المزدوجة وبعد تكون الكربوكاتيون، يمكن لجزيئة الماء مهاجمته في الخطوة الثانية كنيوكليوفيل، يتبع ذلك عملية فقد بروتون لتكوين الناتج.

$$H_2O + \overset{+}{H} \longrightarrow H_3\overset{+}{O}$$

$$CH_3-CH=CH_2 + H_3\overset{+}{O} \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\overset{|}{\underset{+}{OH_2}}}{CH}-CH_3$$

$$CH_3-\overset{\overset{+}{OH_2}}{\overset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\overset{|}{OH}}{CH}-CH_3 + H_3\overset{+}{O}$$

۷-۳ إضافة الهالوجينات: **Addition of Halogens**

تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات لتعطي مركبات ثنائية الهاليد المتجاور ويجرى هذا التفاعل عادة في رابع كلوريد الكربون كمذيب.

تتم إضافة البروم، أو الكلور إلى الرابطة المزدوجة عن طريق تفاعل إضافة الكتروفيلي، حيث يحدث استقطاب لحظي لجزيئة البروم عند اقترابها من الرابطة المزدوجة، وينشأ عن هذا الاستقطاب ظهور قطبين في جزيئة Br_2 ، مما يؤهل

النهاية الموجبة في جزيئة البروم، لمهاجمة والارتباط بإحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة، هذا يؤدي إلى تكون كاربوكاتيون كما هو موضح فيما يلي:

$$>C=C< \; + \; \overset{+\delta}{Br}-\overset{-\delta}{Br} \longrightarrow >\overset{+}{C}-\underset{|}{\overset{Br}{C}}- \xrightarrow{Br^{-}} -\underset{Br}{C}-\overset{Br}{C}-$$

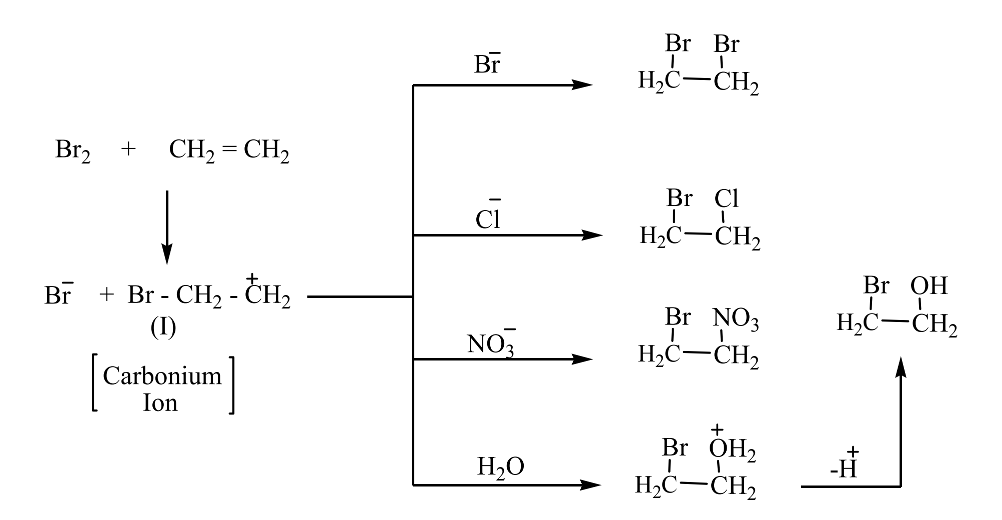
يلي ذلك، يهاجم أيون البروميد السالب الكاربوكاتيون، ليتكون الناتج ثنائي البرومو.

لم تفسر الميكانيكية السابقة العديد من النتائج والملاحظات، منها أن المركبات الحلقية المحتوية على رابطة مزدوجة، تعطي عادة ناتج إضافة ترانس وليس سيس، ومثال على ذلك إضافة البروم إلى مركبات مثل السيكلوهكسين والسيكلوبنتين.

$$\text{Cyclopentene} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \text{trans-1,2-Dibromocyclopentane (Br, Br)}$$

$$\text{Cyclohexene} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \text{trans-1,2-Dibromocyclohexane (Br, Br)}$$

أما ما جعل اقتراح هذه الميكانيكية ممكنا، هو أن إجراء تفاعل البرومة مثلا في وجود NaCl أو $NaNO_3$ يؤدي إلى تكون نواتج أخرى، هي مشتق البرومو كلورو، ومشتق البرومو نيترات، بالإضافة إلى مشتق ثنائي البروم، كما هو موضح في المعادلات الآتية:



كذلك من الملاحظ أن وجود جزيئات الماء قد يؤدي إلى تكون البروموهيدرين، كناتج مهاجمة نيوكليوفيلية لجزيئة الماء على الأيون الكربوني I.

إن هذه النتائج، جعلت من المنطقي توقع وجود أيون كربوني محتوي على ذرة بروم واحدة في الميكانيكية، والذي يمكن مهاجمته بالنيوكلوفيلات المختلفة الموجودة في وسط التفاعل مثل: H_2O، NO_3^- ، Br^-، Cl^- .

ومن ضمن الميكانيكيات المقترحة، والتي فسرت الإضافة المضادة للهالوجينات، هي ميكانيكية تكوين أيون السيكلوهالونيوم، والذي يختلف عن أيون الكربونيوم في توزيع الإلكترونات، ويتكون أيون الهالونيوم الحلقي (Syclic Halonium ion)، بمهاجمة زوج حر من الإلكترونات الموجودة على ذرة الهالوجين، لذرة الكربون المجاورة، والحاملة للشحنة الموجبة مثل الاينانيتوميرات والداياستيروايزوميرات Enantiomers and (Diasterioisomers) .

(Carbonium ion) (Cyclic Bromonium ion)

وباعتماد هذه الميكانيكية والمحتوية على الأيون الحلقي، أمكن تفسير الإضافة المضادة، كما أمكن تفسير تكون مركبات تحتوي على أكثر من مركز كيرالي عند الإضافة على الرابطة المزدوجة.

إن من ضمن الدراسات التي أجريت على إضافة الهالوجينات إلى الرابطة المزدوجة، هي إضافة البروم إلى المركب ٢ـبيوتين، حيث يكون ناتج التفاعل هو ٢، ٣ـثنائي بروموبيوتان، ومن الواضح أن هذا المركب يحتوي على مركزين كيراليين (Two Chiralic Centers)، ومن هنا فإنه يمكن أن يتواجد على هيئـة أينانتيوميران والمركب ميزو (Meso-compound)، ومن ناحية أخرى فإن المادة المتفاعلة يمكن أن تتواجد على هيئة أيزومرين هندسيين، هما سس وترانس ٢ـبيوتين.

لقد وجد عمليا أنه عند البدء بالمركب ترانس-٢-بيوتين، فإن الناتج يكون ميزو ٢، ٣-ثنائي برومو بيوتان فقط، أما إذا بدأ التفاعل بالأيزومر سس- ٢ـبيوتين، فإن الناتج يكون عبارة عن مخلوط راسيمي مكون من زوج من الأينانتيومرات للمركب ٢، ٣- ثنائي برومو بيوتان، ولا يتكون المركب ميزو في هذه الحالة.

هذا يقودنا إلى توضيح بعض المصطلحات المعروفة في الكيمياء الفراغية مثل التفاعل الانتقائي فراغيا (Stereoselective reaction)، والتفاعل النوعي فراغيا (Stereospecific reaction)، فالتفاعل الذي ينتج عنه أيزومر فراغي واحد، أو زوج

من الأينانتيوميرات من عدة أيزومرات فراغية متوقعة، يسمى بالتفاعل الانتقائي فراغيا، أما التفاعل الذي تعطي فيه المواد المتفاعلة المختلفة فراغيا، مواد ناتجة مختلفة فراغيا، فيسمى بالتفاعل النوعي فراغيا.

إن إضافة البروم إلى الألكينات تشمل النوعين سابقي الذكر، أي أنها انتقائية ونوعية، كذلك من المعروف أن هذه الإضافة تعرف بالإضافة المضادة (Anty-addition)، وهذا يعني أن مكونات المادة المضافة أو الكاشف، تضاف إلى وجهي الرابطة المزدوجة.

EN

E N Syn - Addition

N Anti - Addition

ومن هنا إذا بدأنا بالمركب سس -٢-بيوتين، وتم التفاعل عن طريق الإضافة المضادة، فإن الناتج سيكون مخلوط راسيمي من٢، ٣-ثنائي برومو بيوتان كما هو موضح في المخطط الآتي:

(a) → (I)

(b) → (II)

(I and II are Enantiomers)

من المخطط نلاحظ أن المركبين I و II ، هما اينانتيوميران يمكن الحصول عليهما من الإضافة المضادة للبروم، سواء عبر المسار a أوb ، واحتمالية حدوث هذين المسارين متساوية، ومن هنا تكون المخلوط الراسيمي، وهذا بالفعل ما تم الحصول عليه عمليا.

ومن جهة أخرى، إذا بدأ التفاعل بالمركب ترانس ٢-بيوتين، وتمت الإضافة بطريقة مضادة، فإن الناتج سيكون عبارة عن المركب ميزو ثنائي البروم، كما هو موضح في المخطط الآتي:

H, CH$_3$, H$_3$C, H; Br$_2$; (c): Br, H, CH$_3$, H$_3$C, H, Br = CH$_3$, H—Br, H—Br, CH$_3$; (d): H, CH$_3$, Br, Br, H$_3$C, H = CH$_3$, H—Br, H—Br, CH$_3$

(III)

(Meso-2,3-dibromobutane)

ومن المخطط نلاحظ أن المركب ميزو (III)، ينتج سواء كانت الإضافة المضادة عبر المسار c أو d، وهنا أيضا إمكانية حدوث أي منهما متساوية، وعمليا يتم الحصول على مركب واحد من مشتق ثنائي البروم، في حالة مفاعلة البروم مع الأيزومر ترانس ٢-بيوتين.

ومن هنا يأتي السؤال: كيف تتم إضافة البروم بطريقة مضادة إلى الرابطة المزدوجة دون حدوث الإضافة من جهة واحدة؟

وللإجابة على هذا السؤال، نعتمد ميكانيكية تكون أيون السيكلوهالونيوم والتي سبق ذكرها (راجع البند ٧-٣)، ولنبدأ بتطبيق هذه الميكانيكية على المركب سس -٢-بيوتين.

في الخطوة الأولى يتكون أيون السيكلوبرومونيوم نتيجة لمهاجمة Br^+ للرابطة المزدوجة، كما هو موضح فيما يلي.

يلي ذلك وفي الخطوة الثانية، يهاجم أيون البروميد (Br^-) الأيون الحلقي الموجب من الجهة المضادة عبر أحد المسارين a أو b ، وتكون نتيجة ذلك تكون مخلوط راسيمي مكون من اينانتيوميران، ويحدث ذلك لأن إمكانية أو احتمالية المهاجمة عبر المسار a ، تساوي احتمالية المهاجمة عبر المسار b، وهنا وحسب هذه الميكانيكية، لا توجد احتمالية لتكون المركب ميزو، وذلك لأن الدوران حول الرابطة بين ذرتي الكربون المرتبط بهما البروم يكون ممنوعا (لأن الأيون حلقي) خلافا لما تفترضه الميكانيكية الأولى (الميكانيكية التي تفترض تكون أيون كربوني موجب)، والتي تكون فيها حرية الدوران حول الرابطة (C–C) موجودة.

وبنفس النمط إذا أخذنا إضافة Br_2 إلى ترانس-٢-بيوتين، فإن الناتج سيكون عبارة عن المركب ميزو،والذي يتكون من مهاجمة البروميد للأيون الحلقي عبر المسارين c أو d كما هو موضح فيما يلي:

٤-٧ تكوين الهالوهيدرين: Halohydrin formation

يمكن أن تضاف مكونات أحماض الهيبوهالوز (Hypohalous) (HOCl ،HOBr)، إلى الرابطة المزدوجة ليتكون ما يعرف بالهالوهيدرين (Halohydrins)، وهي مركبات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل، وذرة هالوجين مرتبطتين بذرتي الكربون المتجاورتين، ويتوقع في هذا التفاعل أن يكون الألكتروفيل المهاجم في الخطوة الأولى هو الهالوجين (كما في حالة إضافة الهلوجينات)، مما يؤدي إلى تكون أيون الهالونويم الحلقي كمركب وسطي.

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Br_2} \text{cyclic } Br^+ \text{ ion} \xrightarrow{Br^-} BrCH_2-CH_2Br \text{ (1,2 dibromoethane)}$$

$$\text{cyclic } Br^+ \text{ ion} \xrightarrow{H_2O:} {}^{+}OH_2-CH_2-CH_2Br \xrightarrow{-H^+} HO-CH_2-CH_2Br \text{ (ethylene bromohydrin)}$$

وبعد تكون هذا الأيون الوسطي، تحدث عملية منافسة للارتباط به من قبل أيون الهاليد (X^-) والماء، هذه المنافسة تؤدي إلى تكون ناتجين هما: ثنائي الهالوجين المتجاور كناتج ارتباط أيون الهاليد بالمركب الوسطي، والناتج الثاني هو الهالوهيدرين، والذي ينتج من مهاجمة جزيئة الماء.

٥-٧ الازدواج (إضافة الألكينات): Dimerization (Addition of Alkenes)

يتم هذا النوع من التفاعلات بين جزيئات الألكينات، حيث تضاف إحدى الجزيئات على الرابطة المزدوجة للجزيئة الأخرى، وعادة ما يتم هذا التفاعل في وجود حمض بروتوني مثل (H_2SO_4)، أو حمض الفوسفوريك (H_3PO_3).

إن هذا التفاعل يسير عبر ميكانيكية إضافة عادية، حيث يتكون أيون الكربونيوم نتيجة إضافة أيون الهيدروجين الموجب الموجود في وسط التفاعل إلى الألكين، إن أيون الكربونيوم المتكون في الخطوة الأولى، يمكن أن يعمل كالكتروفيل يهاجم الرابطة المزدوجة في جزيئة الألكين الأخرى، ليتكون ناتج إضافة، وهو عبارة عن ناتج ارتباط جزئتين من الألكين.

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$$

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + {}^+C(CH_3)_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

$$\xrightarrow{-H^+} CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)_2-CH_3$$

$$\xrightarrow{-H^+} CH_2=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

٧-٦ إعادة الترتيب: **Rearrangement**

تعتبر عملية إعادة الترتيب من ضمن العمليات المهمة التي تحدث في تفاعلات الإضافة، كما تحدث في العديد من التفاعلات الأخرى، والتي أمكن من خلالها تفسير تكون نواتج غير متوقعة للعديد من التفاعلات، وتحدث هذه العملية لزيادة استقرار الكاربوكاتيونات المتكونة كمركبات وسطية خلال التفاعل، وتتم عن طريق انتقال مجموعة ميثيل، أو أيون هيدريد من إحدى ذرات الكربون إلى ذرة كربون أخرى، بشرط أن يؤدي هذا الانتقال إلى زيادة في استقرارية أيون الكربون الموجب (مثلا: تحول الكاربوكاتيون من أولي إلى ثانوي أو من ثانوي إلى ثلثي)، وكمثال فإن تفاعل المركب ٢ ، ٣-ثنائي مثيل – ١-بيوتين مع HI يعطي الناتج الأساسي ٢، ٣-ثنائي ميثيل-٢-يودوبيوتان، وهو ناتج بعد عملية إعادة الترتيب، في حين أن الناتج ٢، ٢-ثنائي ميثيل-٣-يودوبيوتان (ناتج الإضافة بدون إعادة ترتيب)، يتكون بكميات أقل، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH=CH_2 \xrightarrow{HI} CH_3-C(CH_3)_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{I^-} CH_3-C(CH_3)_2-CH(I)-CH_3$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{I^-} CH_3-C(CH_3)(I)-C(H)(H)-CH_3$$

٧-٧ تكوين الدايولات: Formation of Diols (Hydroxylation)

توجد العديد من الكواشف التي يمكن أن تتفاعل مع الأليكنات لتعطي ناتج إضافة مجموعتي هيدروكسيل إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة، ويكون الناتج هنا عبارة عن مركبات تعرف بالدايولات (Diols)، وهي مركبات تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل. من هذه الكواشف رابع أكسيد الأوزميوم (OsO_4) (Osmium tetraoxide)، وبرمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) .

في حالة OsO_4، يسير التفاعل عبر تكوين استر حلقي (Cyclic Osmic ester)، والذي يتحلل مائيا ليعطي الناتج، كما هو موضح في الميكانيكية الآتية:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{O_S\,O_4} \text{(cyclic osmate ester: } O{=}O_S(=O)\text{)} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$$

ومن الدراسات الفراغية ثبت أن هذه الإضافة تتم من جهة واحدة (Syn-addition)، وليست إضافة مضادة، ويمكن أن يعزى ذلك إلى المركب الحلقي الوسطي، ومن عيوب هذا التفاعل من الناحية التخليقية ارتفاع سعر أكسيد الأوزميوم والسمية الشديدة لهذه المادة، مما أدى إلى الاستعاضة عنه باستخدام محلول قلوي من برمجانات البوتاسيوم، والذي يعمل على إضافة مجموعتي هيدروكسيل، وهذا ما يعرف بتفاعل ونر(wagner reaction).

إن إضافة مجموعتي الهيدروكسيل هنا تتم أيضا من جهة واحدة، كذلك فإن الدراسات التي تمت باستخدام MnO_4 يحتوي على نظير الأكسجين (O^{18})، أثبتت أن ذرتي الأكسجين في مجموعتي الهيدروكسيل في الجليكول مصدرهما البرمنجانات.

$$>C=C< \; + \; MnO_4 \longrightarrow \text{(cyclic manganate ester: } -C-O-Mn(=O)(O^-)-O-C- \text{)} \xrightarrow{HOH} -C(OH)-C(OH)-$$

٧-٨ الفعالية والتوجيه في تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية على الرابطة المزدوجة:

Reactivity and Orientation

٧-٨-١ الفعالية:(Reactivity)

من الدراسات التي أجريت على العديد من المركبات المحتوية على الروابط المزدوجة، وجد أن المجموعات الطاردة للإلكترونات تزيد من فعالية الرابطة المزدوجة تجاه هذا النوع من التفاعلات، في حين أن المجموعات الساحبة تقلل من الفعالية، ويمكن أن يفسر ذلك بالاعتماد على تأثير هذه المجموعات على استقرارية الكاربوكاتيون الوسطي المتكون خلال مسار التفاعل، فالمجموعات الطاردة تزيد من استقرارية الكاربوكاتيون مما يزيد من الفعالية، في حين أن المجموعات الساحبة تقلل من استقراريته مما يقلل من الفعالية، وفيما يلي ترتيب لبعض المركبات يتضح من خلاله تأثير المجموعات المختلفة على الفعالية النسبية تجاه تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية.

$$Me_2C=CMe_2 \; (13) > Me_2C=CHMe \; (10) > Me_2C=CH_2 \; (5) > CH_3-CH=CH_2 \; (2)$$

$$CH_2=CH_2 \; (1) > CH_2=CH-COOH \; (0.03) \approx CH_2=CH-Br$$

٧-٨-٢ التوجيه: (Orientation)

عند مفاعلة مركب الكيني غير متماثل حول الرابطة المزدوجة، مع كاشف غير متماثل مثل H_2SO_4 ، HCl وغيرها، فإن السؤال الذي يطرح نفسه هو كيفية ارتباط مكونات الكاشف مع الألكين، أو بمعنى آخر أي من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة تهاجم بالالكتروفيل في الخطوة الأولى.

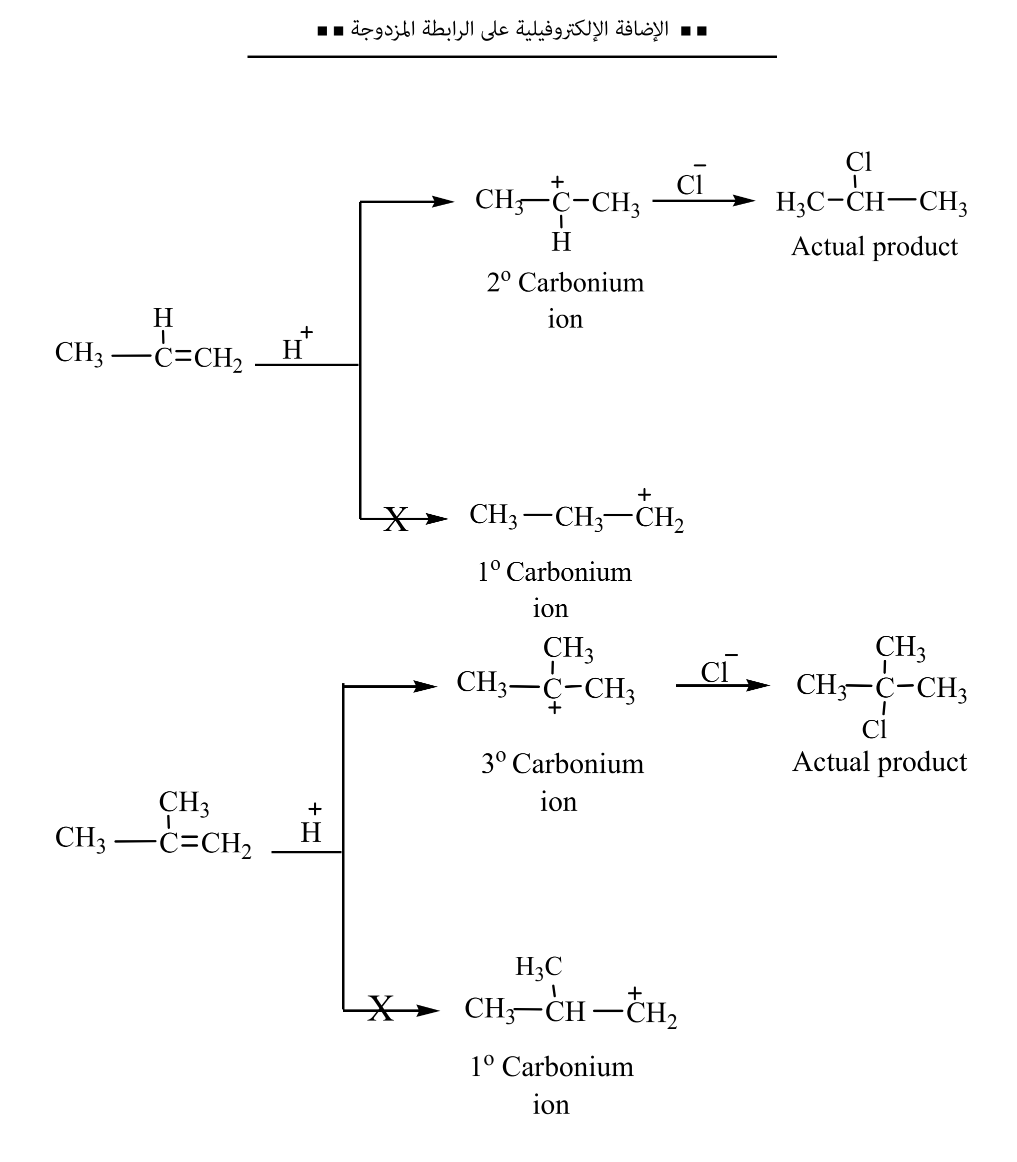
وفي الحقيقة فإن هذا السؤال أجاب عليه العالم ماركونيكوف (Markownikov) في عام ١٩٠٥، حين وضع قاعدة تنص على أن الجزء الموجب من الكاشف يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين بينما يضاف الجزء السالب إلى ذرة الكربون الأخرى من الرابطة المزدوجة، ولقد وضعت العديد من الاقتراحات لتفسير هذه الطريقة من الإضافة، والتي هي مطابقة للواقع العملي، ولكن الاقتراح الأكثر قبولا هو أن التفاعل يتم بإضافة الجزء الموجب من الكاشف إلى ذرة الكربون بحيث يتكون الكابوكاتيون الأكثر استقرارا وكمثال عام على ذلك المخطط الآتي:

$$R-CH=CH-H + \overset{+}{E} \longrightarrow R-\overset{+}{C}H-CH(E)-H \quad \text{or} \quad R-CH(E)-\overset{+}{C}H-H$$

(A)
(more stable)

(B)

يبدو واضحا من المخطط السابق أن الأيون الكربوني A أكثر استقرارا لكونه كاربوكاتيون ثانوي، في حين أن B أولي، وعليه فإن الناتج سيتكون عبر الكاربوكاتيون A، وكمثال على الإضافة الالكتروفيلية على الرابطة المزدوجة في الألكينات والتي تتبع قاعدة ماركونيكوف، نأخذ إضافة HCl إلى البروبين والأيزوبيوتين.



مع الأخذ بعين الاعتبار إمكانية تحول أيون الكربون الأولي إلى ثانوي أو ثلثي، حسب تركيب الجزيئة عبر ما يعرف بعملية إعادة الترتيب (Rearrangement) والتي سبق إيضاحها (راجع البند ٧-٦).

٧-٩ الإضافة الالكتروفيلية على الداايينات المتبادلة:

Electrophilic addition to conjugated Dienes

الداايينات المتبادلة هي مركبات تحتوي على رابطتين مزدوجتين غير معزولتين، أي أن عدد الروابط المفردة بينهما واحدة فقط، إن إضافة الكلور مثلا إلى أحد هذه المركبات مثل ١، ٣-بيوتادايين، أعطت ناتجين أحدهما متوقعا، وهو ٣، ٤- ثنائي كلورو-١-بيوتين (A) ، والآخر غير متوقع وهو ١، ٤-ثنائي كلورو-٢-بيوتين (B).

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2} - \underset{Cl}{CH} - CH = CH_2 + \underset{Cl}{CH_2} - CH = CH - \underset{Cl}{CH_2}$$

(A) 3,4 - dichloro - 1 - butene

(B) 1,4 - dichloro -2 - butene

ينتج المركب A من إضافة ذرتي كلور إلى ذرتي الكربون المتجاورتين وهذا ما يعرف بالإضافة ٢،١ (1,2 Addition)، في حين أن المركب B ينتج من الإضافة ٤،١ (1,4 Addition) ، أما عن نسبة منتوج هذه المركبات لبعضها البعض فتعتمد على التركيب الجزيئي للمادة المتفاعلة، وعلى ظروف التفاعل، فمثلا يصبح ناتج الإضافة ٢،١ سائدا إذا ما تم التفاعل عند درجات حرارة منخفضة.

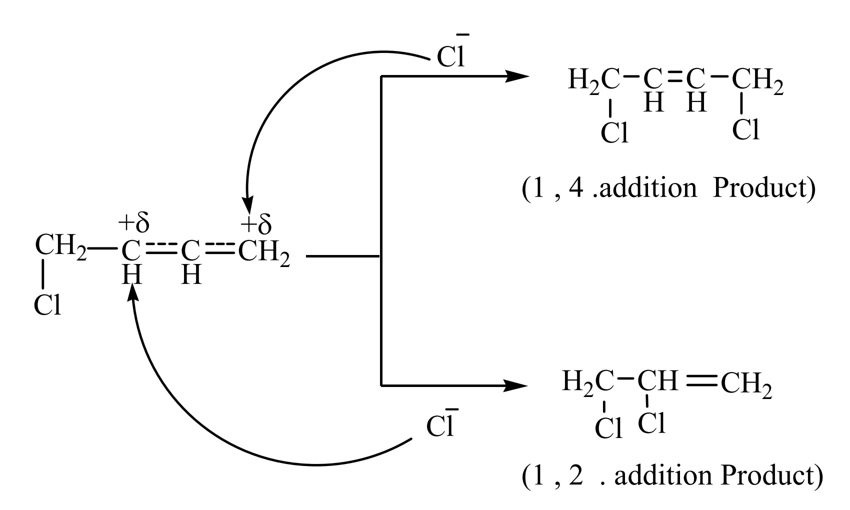
يمكن تفسير تكون هذه النواتج بالاعتماد على ميكانيكية الإضافة الالكتروفيلية، والتي يتكون خلالها وفي الخطوة الأولى الكاربوكاتيون الناتج من إضافة الجزء الموجب من الكاشف، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_2 = CH\,CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2 - \overset{+}{C}H - CH = CH_2 \longleftrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2\,CH = CHCH_2^{+}$$

إن الكاربوكاتيون المتكون في الخطوة الأولى، يمكن أن تحدث له عملية رنين كما هو موضح في المعادلة السابقة، وبالتالي يمكن التعبير عنه كما يلي:

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2 - \overset{+\delta}{\underset{H}{C}} \,\text{---}\, \underset{H}{C} \,\text{---}\, \overset{+\delta}{C}H_2$$

وعليه فإن أيون الكلوريد يمكن أن يهاجم إحدى ذرتي الكربون الحاملتين للشحنة الموجبة، مما يؤدي إلى تكوين ناتجي الإضافة 2،1 أو4،1.



كذلك يمكن تطبيق هذه الميكانيكية على إضافة هاليدات الهيدروجين إلى هذا النوع من المركبات كما يلي:

$$CH_2 = CHCH = CH_2 \xrightarrow{HX} CH_3 - \overset{+}{C}H - CH = CH_2 \longleftrightarrow CH_3 - CH = CH - \overset{+}{C}H_2$$

$$\downarrow X^- \qquad\qquad \downarrow X^-$$

$$CH_3 - CH(X) - CH = CH_2 \qquad CH_3 - CH = CH - CH_2(X)$$

(1 , 2 - addition Product) (1 , 4 -addition Product)

ومن أهم الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات والتي لها استخدامات كثيرة في التخليق العضوي، هي تفاعلات ديلز – الدر (Diels-Alder)، وهي تفاعلات إضافة تستخدم فيها مادتان، إحدهما الكين أحادي الرابطة المزدوجة والآخر دايين، حيث يخضع المركب الداييني للإضافة من النوع ٤،١ ، في حين يخضع الألكين للإضافة ٢،١، كما في المثال الآتي:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-CN \longrightarrow \text{(cyclohexene-CN)}$$

الفصل الثامن

الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة

ويتضمن هذا الفصل:

الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة ($>C=C<$)
Nucleophilic addition to the double bond :

تحدث تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية على الرابطة المزدوجة عندما تكون هذه الرابطة مجاورة لمجموعة ساحبة للإلكترونات مثل، -COOH ، -CHO ،-CN، $-NO_2$ وغيرها، وتتم الإضافة هنا بحيث يضاف النيوكليوفيل Y إلى ذرة كربون الرابطة المزدوجة البعيدة عن المجموعة الساحبة، إن نتيجة هذه الإضافة هي تكون أيون كربوني سالب (Carbanion) في الخطوة الأولى، يليها ارتباط هذا الأيون بالجزء الموجب من الكاشف ليتكون الناتج:

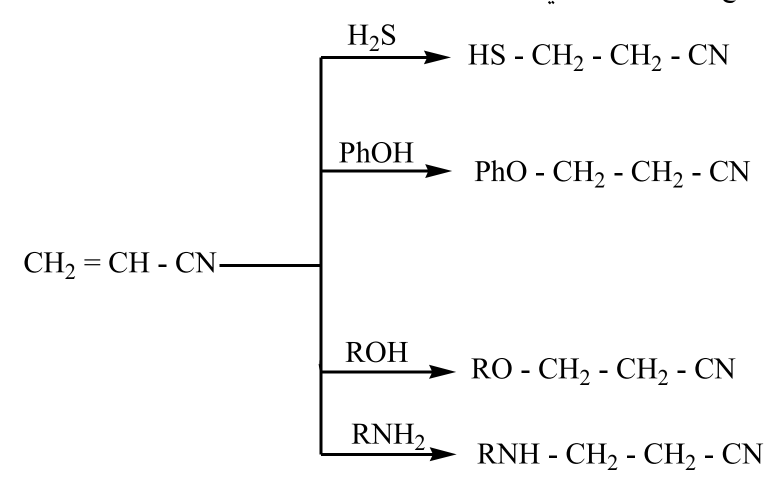
$$y^- \quad -C=C-C=O \longrightarrow -\underset{y}{C}-C=C-\ddot{O}^- \longleftrightarrow -\underset{y}{C}-\bar{C}-C=O$$

$$\downarrow H^+ \qquad\qquad \downarrow H^+$$

$$-\underset{y}{C}-C=C-OH \rightleftharpoons -\underset{y}{C}-\underset{H}{C}-C=O$$

ومن ملاحظة المخطط السابق، نستطيع القول أن المجموعة الساحبة تلعب دورا مهما في تثبيت الأيون السالب الناتج من إضافة النيوكليوفيل في الخطوة الأولى، وذلك عن طريق الرنين كما هو موضح في المثال أعلاه، إن هذا النمط من الإضافة يمكن اعتباره إضافة نيوكليوفيلية عادية على الرابطة المزدوجة، أو إضافة ١،٤ على النظام (C = C – C = O)، وهذا مطابق تماما لما يحدث في حالة الإضافة النيوكليوفيلية على مركبات الكربونيل غير المشبعة في الوضع α ، β ($\alpha,\beta-$unsaturated carbonyl compounds) ذات الأهمية الكبيرة في التخليق العضوي.

ومن ضمن أهم التفاعلات التي تتبع الإضافة النيوكليوفيلية، هي التي تتم على المركبات ذات الرابطة المزدوجة (C=C) المجاورة لمجموعة السيانو (CN-)، ومن أمثلة هذه المركبات مشتقات الأكريلونيتريل (Acrylonitrile)، حيث يتم في هذه التفاعلات ارتباط النيوكليوفيل (Y^-) مع ذرة كربون الرابطة المزدوجة البعيدة عن مجموعة CN-، والنتيجة الكلية لهذه الإضافة تبدو وكأنها ارتباط مجموعة سيانو إيثيل مع النيوكليوفيل الأصلي، ومن هنا جاءت تسمية هذه العلمية بـ (Cyano ethylation).



وفي بعض الأحيان يجرى هذا التفاعل في وسط قلوي بهدف زيادة قوة النيوكليوفيل وذلك عن طريق تحويل HY إلى Y^-.

١-٨ تفاعل مايكل: **Michael reaction**

يمكن أن يتم هذا التفاعل على مركبات الكربونيل α ، β غير المشبعة والمركبات المشابهة لها في التركيب والتي تحتوي على نظام متبادل، أي تحتوي على رابطة مزدوجة متبادلة مع مجموعة كربونيل، حيث تتم مفاعلة هذه المركبات

مع مركبات أخرى تحتوي على مجموعة $-CH_2-$ أو $>CH-$ فعالة، وذلك حتى يتسنى تكوين كاربانيونات منها في وجود قاعدة كعامل مساعد، ومن أكثر المركبات استخداما هنا والتي يمكن أن تكون الكاربانيونات، هي استرات حامض المالونيك (Malonic esters) واسترات السيانوأستيك (Cyanoacetic esters)، ومن الأمثلة على تفاعل مايكل ما يلي:

$$\underset{\text{Ethyl cinnamate}}{Ph-CH=CH-COOC_2H_5} + \underset{\text{Ethyl malonate}}{CH_2(COOC_2H_5)_2} \xrightarrow{C_2H_5O^-} Ph-\underset{\displaystyle CH(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$$

$$\underset{\text{Benzalacetophenone}}{Ph-CH=CH-CO-Ph} + \underset{\text{Ethyl malonate}}{CH_2(COOC_2H_5)_2} \xrightarrow{C_2H_5O^-} Ph-\underset{\displaystyle CH(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO-Ph$$

$$\underset{\text{Ethyle Crotonate}}{CH_3-CH=CH-COOC_2H_5} + \underset{\text{Ethyle Methyl - malonate}}{CH_3-CH(COOC_2H_5)_2} \xrightarrow{C_2H_5O^-} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C(COOC_2H_5)_2}}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$$

$$\underset{\text{Ethyl - µ - methyl - acrylate}}{CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOC_2H_5} + \underset{\text{Ethyl Cyanoacetate}}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH_2}}-COOC_2H_5} \xrightarrow{C_2H_5O^-} \underset{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH-COOC_2H_5}}}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

أما ميكانيكية هذا التفاعل، فوضعت على أساس أن الكاربانيون المتكون بتأثير القاعدة على المركب المتفاعل، يهاجم الرابطة المزدوجة في المركب الآخر كذلك فإن هذا الهجوم يتم على ذرة كربون الرابطة المزدوجة البعيدة عن مجموعة الكربونيل الساحبة للإلكترونات، ويمكن تمثيل ميكانيكية إضافة مايكل كما يلي:

$$1)\quad CH_2(COOC_2H_5)_2 + :Base \longrightarrow H:Base^{+} + H\bar{C}(COOC_2H_5)$$

$$2)\quad -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O + \bar{C}H(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{CH(COOC_2H_5)_2}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\bar{O}$$

Nucleophile

$$\rightleftharpoons H:Base^{+}$$

$$-\overset{|}{\underset{CH(COOC_2H_5)_2}{C}}-\overset{|}{C}H-C=O + :Base \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{CH(COOC_2H_5)_2}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-OH$$

Michael product

إن الأيون الناتج من إضافة النيوكليوفيل (الكاربانيون) إلى المركب المحتوي على مجموعة الكربونيل في الخطوة (٢)، سرعان ما يرتبط ببروتون ليعطي ناتجا على صيغة الإينول، والتي تتحول إلى الصيغة الأكثر استقرارا وهي صيغة الكيتو، ومن هنا فإن هذا التفاعل يبدو وكأنه تفاعل إضافة للاستر على الرابطة المزدوجة (C = C)، والمتوقع في هذا التفاعل أن تكون خطوة تحول الاستر إلى الأيون المقابل بفعل القاعدة هي الخطوة السريعة، في حين أن الخطوة البطيئة هي مهاجمة النيوكليوفيل للمركب الكربونيلي، أي خطوة تكوين رابطة جديدة C–C .

الفصل التاسع

الإضافة على مجموعة الكربونيل

ويتضمن هذا الفصل:

٩-١ إضافة الكحولات.

٩-٢ إضافة سيانيد الهيدروجين.

٩-٣ إضافة البيكبريتيت.

٩-٤ إضافة مشتقات الأمونيا.

٩-٥ إضافة مركبات جرينيرد.

٩-٦ تكاثف ألدول.

٩-٧ تفاعل كلايزن – شميدت.

٩ -٨ تكاثف كلايزن (تحضر B- كيتو استر)

٩-٩ تكاثف بنزوين.

٩-١٠ اختزال مجموعة الكربونيل باستخدام هيدريدات الفلزات.

٩-١١ تفاعل مروين بنورف.

٩-١٢ تفاعل كانيزارو.

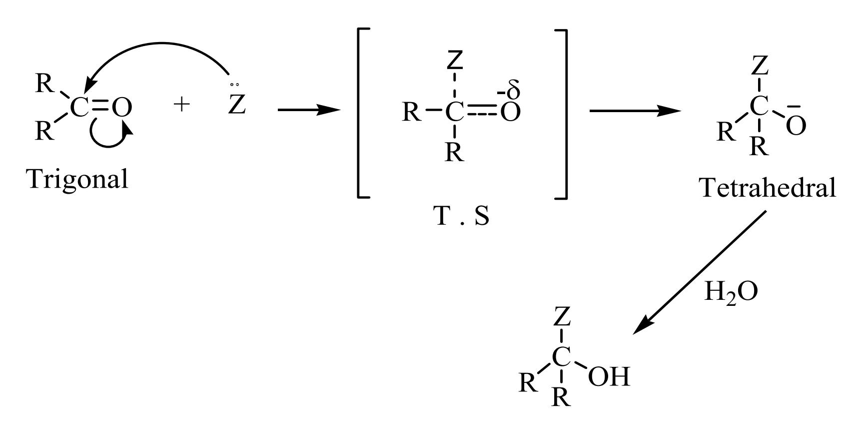
٩-١٣ تفاعل بيركن.

٩-١٤ الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافة على مجموعة الكربونيل (قاعدة كرام).

الإضافة على مجموعة الكربونيل: Addition to the Carbonyl Group

تحتوي مجموعة الكربونيل (C=O) على ذرة أكسجين وذرة كربون بينهما رابطة مزدوجة، تعتبر هذه الرابطة من الروابط المستقطبة حيث تكون الكثافة الإلكترونية مرتفعة على ذرة الأكسجين، في حين تكون منخفضة على ذرة الكربون، ويمكن أن يعزى ذلك إلى الكهروسالبية العالية لذرة الأكسجين، ومن هنا فإن أغلب تفاعلات مجموعة الكربونيل هي تفاعلات إضافة نيوكليوفيلية، تتم فيها مهاجمة ذرة كربون مجموعة الكربونيل بالنيوكليوفيلات المختلفة، وتعتبر هذه الخطوة هي الخطوة المهمة في تفاعلات هذه المجموعة.

وبالرجوع إلى تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل نجد أنها ذات التهجين SP^2 ، أي أن ذرة الأكسجين، وذرة الكربون والمجاميع المرتبطة بها، تقع في مستوى واحد وبينهم زاوية مقدارها $120°$ تقريبا، أما في الحالة الانتقالية وفي المركب الناتج من الإضافة فإن تهجين ذرة الكربون هو SP^3 ، ومن هنا يمكن معرفة سبب كون الألدهيدات أكثر نشاطا من الكيتونات في هذا النوع من التفاعلات، حيث أنه في حالة الكيتونات تزيد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة كربون مجموعة الكربونيل من المزاحمة الفراغية عند التحول للحالة الانتقالية وإلى الناتج.



كذلك وجود مجموعة ألكيل إضافية طاردة للإلكترونات في حالة الكيتونات، تعمل على تعويض النقص الإلكتروني على ذرة الكربون، مما يقلل من فعاليتها تجاه النيوكليوفيلات، كما تعمل هذه المجموعة الطاردة على تقليل استقرار الحالة الانتقالية ذات الشحنة السالبة بعد تكونها من الخطوط الأولى، وكل هذا يفسر حقيقة كون الألدهيدات تتفاعل عن طريق الإضافة النيوكليوفيلية بشكل أفضل من الكيتونات.

$$H_2C{=}O > HRC{=}O > R_2C{=}O$$

وفي وجود الحوامض تحدث عملية تنشيط لتفاعل الإضافة النيوكليوفيلي على مجموعة الكربونيل، وهذا بسبب زيادة الاستقطاب بعد حدوث عملية البرتنة (protonation)، وبالتالي زيادة الشحنة الموجبة على ذرة الكربون.

$$R_2C{=}O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_2\overset{+}{C}{=}OH \xrightarrow{Z^-} \left[R_2C(Z) {\cdots} \overset{+\delta}{OH} \right] \longrightarrow R_2C(Z)OH$$

كما توجد مجموعة من التفاعلات الأخرى، مثل تكاثف ألدول (Aldol Condensation)، تكاثف كلايزن (Claisen condensation) وغيرها والتي تلعب مجموعة الكربونيل وذرات الهيدروجين ألفا دورا مهما فيها، (أنظر البند ٩-٦، ٩-٧).

ومن المعلومات الهامة والتي يجب مراعاتها عند دراسة المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل، خاصة تلك المتضمنة لذرة أو ذرات هيدروجين ألفا، هي كون هذه المركبات تتواجد على صيغتين في محاليلها، هما صيغة الكيتو وصيغة الإينول (Keto and Enol forms)، وتتحول إحدى هاتين الصيغتين إلى الأخرى عن طريق انتقال بروتون من ذرة الكربون ألفا إلى ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل، والعكس، كما هو موضح في الشكل الآتي:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}- \rightleftharpoons R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=C-$$

Keto form　　　　Enol form

ومن دراسة هذه الأشكال وجد أن الشكل كيتو يتواجد بنسبة أكبر، مما يدل على أنه الأكثر ثباتا في هذا النوع من المركبات، ويشار إلى هذا النوع من التحول بين الصيغتين كيتو وإينول بالنزوح البروتوني (Tautomerism)، وتسمى كل من صيغة الإينول وصيغة الكيتو لنفس المركب بالتوتوميران (Tautomers).

ومما تجدر الإشارة إليه، أن مركبات الكربونيل المحتوية على مجموعتي كربونيل تفصلهما ذرة كربون مشبعة واحدة والتي تعرف بالمركبات $\beta-$ثنائية الكربونيل (β-dicarbonyl compounds)، تكون فيها نسبة الإينول أكبر من الكيتو.

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \rightleftharpoons -\overset{O-H\cdots}{\overset{|}{C}}=\underset{H}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

ويمكن أن يعزى ذلك إلى:

١: تواجد النظام المتبادل (Conjugation) في شكل الإينول وعدم تواجده في الشكل كيتو.

٢: إمكانية تكون الرابطة الهيدروجينية الداخلية (Intramolecular hydrogen bonding)، بين ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل وذرة أكسجين مجموعة الكربونيل.

ومن هنا نستطيع القول أن قطبية مجموعة الكربونيل وصفة عدم التشبع فيها، بالإضافة إلى نوع تهجين ذرة الكربون في هذه المجموعة (sp^2) تعتبر كلها مفاتيح لفهم وتفسير تفاعلات الإضافة لها، ومن جهة أخرى فإن الصفة الساحبة للإلكترونات لهذه المجموعة تضفى الخاصية الحامضية على ذرات الهيدروجين في الوضع ألفا، والتي يمكن من خلالها تفسير العديد من التفاعلات الأخرى مثل تفاعل كلايزن وألدول وغيرها.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow{:Base} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{-}{\underset{|}{C}}- \longleftrightarrow R-\overset{\overset{\bar{O}}{|}}{C}=\underset{|}{C}-$$

٩-١ إضافة الكحولات: Addition of Alcohols

تضاف الكحولات إلى مجموعة كربونيل الألدهيدات في وجود الحوامض لتعطي مركبات تعرف بالاسيتال (Acetal)، أما الكيتونات فتعطي المركبات المعروفة باسم الكيتال (Ketal)، والتفاعل هنا يكون بفعالية أقل.

أما تفاعل الألدهيدات مع الكحولات في عدم وجود الحوامض، فينتج عنه مركبات غير ثابتة بشكل كافي لفصلها، تعرف بنصف اسيتال (Hemiacetal).

$$R-CHO + H-\ddot{O}-R' \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{O^-}{C}}-\underset{H}{\overset{+}{O}}-R' \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-O-R'$$

Hemiacetal

وتدخل الكيتونات في تفاعلات بنفس النمط السابق لتعطي ما يعرف بالنصف كيتال (Hemi ketal).

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + R'\text{-}OH \rightleftharpoons R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-OR'$$

Hemiketal

وفي وجود الحوامض فإن النصف اسيتال والنصف كيتال، تتفاعل مع جزيء آخر من الكحول لتعطي مركبات الاسيتال والكيتال على الترتيب، مع الأخذ في الاعتبار أن تكوين الكيتال ليس مواتيا بشكل دائم.

$$R-\underset{H}{\overset{O-H}{C}}-OR' + R'\text{-}OH \xrightarrow{HCl} R-\underset{H}{\overset{OR'}{C}}-OR' + H_2O$$

Hemiacetal → Acetal

$$R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-OR' + R'\text{-}OH \xrightarrow{HCl} R-\underset{OR'}{\overset{R}{C}}-OR'$$

Hemiketal → Ketal

وميكانيكية تكوين الأسيتال من النصف أسيتال، تشتمل على عملية إزاحة الماء المحفز حامضيا تليها إضافة مجموعة OR- .

$$\underset{\text{Hemiacetal}}{R(H)C(OH)(O\text{-}R')} \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} R(H)C(\overset{+}{O}H_2)(\ddot{O}\text{-}R') \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R(H)C{=}\overset{+}{O}{-}R' \leftrightarrow R(H)\overset{+}{C}{-}O{-}R'$$

$$R(H)\overset{+}{C}{-}O{-}R' \overset{R'\text{-}OH}{\rightleftharpoons} R(H)C(\overset{+}{O}(H){-}R)(O\text{-}R') \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} R(H)C(OR')(O\text{-}R')$$

ومن التطبيقات الهامة لهذه التفاعلات في التخليق العضوي، هو استخدام الكيتال والأسيتال في حماية مجموعة الكربونيل من بعض التفاعلات غير المرغوب فيها، وذلك لأن هذه المركبات لا تتأثر بالأوساط القاعدية المائية في حين يمكن استرجاع مجموعة الكربونيل باستخدام التحلل الماء في وسط حامضي، وكمثال على ذلك تحويل المركب A إلى المركب B.

$$\underset{(A)}{\text{3-oxocyclopentyl-}C(=O)\text{-}O\text{-}C_2H_5} \longrightarrow \underset{(B)}{\text{3-oxocyclopentyl-}CH_2OH}$$

وهنا في المركب A ، فإن أي عامل مختزل مثل $LiAlH_4$ أو H_2/Ni يستعمل لاختزال مجموعة الأستر سيختزل مجموعة الكيتو أيضا، ولكن إذا تمت حماية

مجموعة الكيتو بتحويلها إلى كيتال حلقي، فإنه يمكن اختزال مجموعة الأستر ومن ثم استرجاع مجموعة الكيتو بالتحلل الماء الحامضي.

$$\text{(A)} \xrightarrow[H^+]{CH_2OHCH_2OH} \text{ketal-}COOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiALH_4/\ (C_2H_5)_2O} \text{ketal-}CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{H^+} \text{(B)}$$

(A) — 3-(C-O-C_2H_5 ester)cyclopentanone; (B) — 3-(CH_2OH)cyclopentanone

٢-٩ إضافة سيانيد الهيدروجين: Addition of Hydrogen Cyanide

يمكن أن تضاف مكونات حمض الهيدروسيانك (HCN) إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات، لتعطي مركبات تعرف بالسيانوهيدرين (Cyanohydrine) ويجرى هذا التفاعل بإضافة حمض معدني لمخلوط المركب الكربونيلي والمحلول المائي لسيانيد الصوديوم، وذلك لتفادى النقص في تركيز أيون السيانيد نظرا لضعف حمض الهيدروسيانيك.

$$>C=O \; + \; Na\bar{C}N \xrightarrow{H^+} >C(CN)(OH)$$

Cyanohydrin

كذلك يمكن إجراء هذا التفاعل باستخدام HCN السائل، وهنا يجب الحذر من السمية الفائقة لهذه المادة، وعليه يجب إجراء هذا التفاعل سواء باستخدام HCN أو NaCN في خزانة غازات فعالة جدا.

إن مركبات السيانوهيدرين لها أهمية كبيرة في التخليق العضوي، فمنها يمكن تحضير أحماض α-هيدروكسي الكربوكسيلية وذلك عن طريق التحلل المائي، أيضا ومنها يمكن تحضير مركبات الكربونيل α ، β غير المشبعة، وذلك بمعالجتها بحامض الكبريتيك المركز، وكمثال على ذلك المعادلات الآتية:

$$R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HCN \longrightarrow R-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CN \xrightarrow[H_2O]{HCl} R-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

α - hydroxy carboxylic acid

$$R-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CN \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} R-\overset{H}{C}=\underset{CH_3}{C}-COOH$$

α , β- unsaturated carbonyl compound

كذلك يمكن اختزال مركبات السيانوهيدرين باستخدام $LiAlH_4$ لتنتج مركبات تعرف بـ β-amino alcohols .

$$\text{cyclopentanone} + NaCN \xrightarrow{H^+} \text{1-hydroxycyclopentanecarbonitrile (CN, OH)} \xrightarrow{LiALH_4} \text{1-(aminomethyl)cyclopentanol } (CH_2-NH_2,\ OH)$$

٩-٣ إضافة البيكبريتيت: Addition of bisulphite

تستجيب معظم الالدهيدات وبعض الكيتونات للتفاعل مع بيكبريتيت الصوديوم، لتعطى أملاحا متبلرة، وإليك معادلة توضح هذا التفاعل:

$$\underset{R}{\overset{R}{>}}C=O + \bar{O}-\ddot{S}(=O)-\underset{-}{O} \rightleftharpoons \;>C(OH)(SO_3) \xrightleftharpoons{H_2O} \underset{R}{\overset{R}{>}}C(OH)(SO_3^-)$$

وعادة ما يكون مردود هذا التفاعل عالي في حالة الألدهيدات، أما في حالة الكيتونات فيكون المردود أقل، ويزداد النقص في الناتج مع زيادة حجم مجموعة الألكيل، سواء في الألدهيد أو الكيتون، مما يشير إلى حساسية هذا التفاعل للعوامل الفراغية، وبالرجوع إلى المعادلة السابقة نلاحظ أن هذا التفاعل عبارة عن تفاعل عكسي، وبالتالى يمكن زيادة المردود باستخدام كميات وافرة من $NaHSO_3$. واعتمادا على حقيقة أن المواد الناتجة من هذا التفاعل هي مواد صلبة، وأن هذا التفاعل هو تفاعل عكسي، فقد استخدم في فصل وتنقية الألدهيدات والكيتونات وبشكل أفضل في حالة الألدهيدات، حيث يتم فصل الملح المتبلر الناتج، ومن ثم يعامل بواسطة قاعدة أو حامض لاسترجاع الألدهيد أو الكيتون الأصلي.

٩-٤ إضافة مشتقات الأمونيا: Addition of derivatives of amonia

يمكن إضافة العديد من مشتقات الأمونيا إلى مجموعة الكربونيل في الإلدهيدات والكيتونات، لتتكون مركبات أخرى تحتوى على رابطة مزدوجة بين ذرة الكرون وذرة النيتروجين، مثل الأوكسيمات (Oximes) والهيدرازونات (Hydrazones)، وفيما يلي بعض الأمثلة لبعض هذه التفاعلات:

$$>C{=}O \quad + \quad H_2N\text{-}OH \xrightarrow{H^+} \; >C{=}N\text{ - }OH \quad + \quad H_2O$$

Aldehyde or Ketone — Hydroxylamine — Oxime

$$\begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\!>C{=}O \quad + \quad H_2N\text{-}OH \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\!>C{=}N\text{ - }OH$$

Acetaldehyde — Acetaldoxime

$$>C=O + H_2N\text{-}NH_2 \xrightarrow{H^+} >C=N - NH_2 + H_2O$$

Aldehyde Or Ketone — Hydrazine — Hydrazone

$$CH_3(Ph)C=O + H_2N - NH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3(Ph)C=N - NH_2 + H_2O$$

Acetophenone — Hydrazoneacetophenone

$$H(Ph)C=O + Ph - NH - NH_2 \xrightarrow{H^+} H(Ph)C=N - NH - Ph + H_2O$$

Acetophenone — Hydrazonebenzophenone

$$H(Ph)C=O + Ph - NH - NH2 \xrightarrow{H^+} CH_3(Ph)C=N - NH_2 + H_2O$$

Benzaldehyde — phenylhdrazine — Hydrazone

$$>C=O + H_2N\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}NH_2 \xrightarrow{H^+} >C=N\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}NH_2$$

Aldehyde or Ketone — Semicarbazide — Semicarbazone

$$C_6H_{10}=O + H_2N\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}NH_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_{10}=N\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}NH_2$$

Cyclohexanone — Cyclohexanone Semicarbazone

ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في التخليق العضوي، حيث تعتبر المواد الناتجة منه مركبات وسيطة هامة للعديد من التخليقات الأخرى، كذلك من ضمن التطبيقات المعروفة لهذا التفاعل هو استخدامه في الكشف عن الألدهيداد والكيتونات (كون المواد الناتجة عادة ما تكون متبلرة وذات ألوان مميزة)، ومنها استخدامه في الكشف

عن السكريات الأحادية في المعمل، عن طريق التفاعل المعروف باسم الأوسازون (Osazone).

تسير ميكانيكية هذا التفاعل عبر إضافة نيوكليوفيلية لذرة النيتروجين ذات الخواص القاعدية إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وعادة ما يجرى هذا التفاعل في وسط متعادل أو حمضي ضعيف، لأن الوسط الحمضي القوي يزيد من قابلية ذرة كربون مجموعة الكربونيل للهجوم بواسطة النيوكليوفيلات ولكنه في المقابل يسبب انعدام نيوكليوفيلية ذرة النيتروجين في المركب الأمين.

$$\mathrm{{>}C{=}O} \xrightleftharpoons{H^+} \mathrm{{>}C{=}\overset{+}{O}H} \longrightarrow \left[\mathrm{-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{\overset{+}{N}}}-G} \right] \xrightarrow[-H_2O]{-H^+} \mathrm{-\overset{|}{C}{=}N-G}$$

$$\mathrm{H_2\ddot{N}-G} \xrightleftharpoons{H^+} \mathrm{H_3\overset{+}{N}-G}$$

Free base (Nucleophile) — Salt (Not Nucleophile)

إن أفضل الظروف من ناحية الرقم الهيدروجيني لهذا التفاعل والتي تؤدي إلى سيره بشكل جيد، هي تلك التي يكون فيها الوسط حمضيا بشكل كافي لحدوث عملية برتنة لمجموعة الكربونيل، وفي نفس الوقت، يجب أن لا يؤدي هذا التركيز من أيون الهيدروجين إلى تقليل تركيز النييوكليوفيل بشكل كبير جدا.

تتضمن ميكانيكية إضافة مشتقات الأمونيا إلى مركبات الكربونيل عملية إضافة تليها عملية نزع، حيث تتم في الخطوة الأولى إضافة مكونات الكاشف (مشتق الأمونيا)، يلي ذلك وفي الخطوة الثانية تتم عملية نزع جزيئة ماء ليتكون النتاج.

$$>C=O \quad + \quad H_2\ddot{N}-G \xrightarrow{H^+} \left[-\overset{|}{\underset{OH}{C}}\cdot NH\cdot G \right] \xrightarrow{-H_2O} -\overset{|}{C}=N-G$$

تضاف الأمونيا إلى مركبات الكربونيل لتنتج مركبات تعرف بالإيمينات، (Imines) ($R_2C=NH$) والتي تعتبر غير مستقرة وتتفاعل مع بعضها البعض بالإضافة لتنتج بوليمرات ذات أحجام مختلفة، ومن ناحية أخرى، فإن الأمينات الأولية يمكن أن تضاف إلى مجموعة الكربونيل لتعطي مركبات أيضا غير مستقرة، إلا إذا كانت إحدى المجموعات المستبدلة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل هي مجموعة أروماتية، وهنا تنتج مركبات مستقرة تعرف بقواعد شيف (Schiff bases) مثل $Ar-CH=N-R$.

الأمينات الثانوية تتفاعل مع مجموعة الكربونيل لتعطي ناتج إضافة في المرحلة الأولى، يلي ذلك وإذا ما حدثت عملية نزع جزيئة ماء (Dehyration)، فإن الناتج يكون مركب مستقر يعرف بالإينامين (Enamine).

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=O \quad + \quad R_2NH \longrightarrow -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-N\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

Enamine

مركبات الإينامين تعتبر من أهم المركبات الوسطية (Intermediates) في عمليات التخليق العضوي، وتنبع هذه الأهمية من قدرة هذه المركبات على إعطاء نيوكليوفيلات كربونية (Carbonic nucleophiles)، وهذه الخاصية سببها الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة النيتروجين، والذي من الممكن أن يدخل في عملية رنين مع الرابطة المزدوجة، مما يؤدي إلى تموضع مزدوج إلكتروني على ذرة الكربون، أي تكون نيوكليوفيل كربوني، كما هو موضح فيما يلي:

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\ddot{N}R_2 \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{\ddot{}}{C}}-\overset{|}{C}-\overset{+}{N}HR_2$$

Enamine — Nucleophilic carbon

وبالاعتماد على هذه الحقيقة يمكن ألكلة (Alkylation) الألدهيدات والكيتونات عبر تكوين الإينامين، ومن ثم مفاعلته مع هاليد ألكيل مثلا، ويمكن تمثيل هذه العملية بالمعادلة الآتية:

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}=O \xrightarrow{R_2\ddot{N}H_2} H-\underset{|}{C}=\overset{|}{C}-\ddot{N}R_2 + \overset{+\delta}{R'}-\overset{-\delta}{X} \longrightarrow -\underset{R'}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}-\overset{+}{N}HR_2 \xrightarrow[\overset{+}{H}]{H_2O} R'-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}=O$$

Aldehyd or Ketone — Enamine — Alkylated Aldehyde or Ketone

٩-٥ إضافة مركبات جرينيرد: Addition of Grignard compounds

تعرف إضافة مركبات جرينيرد إلى مجموعة الكربونيل بتفاعل جرينيرد (Grignard reaction)، ولهذا النوع من التفاعلات استخدامات كثيرة، فعلى سبيل المثال تم تحضير المئات من الكحولات بهذه الطريقة، ولقد وضعت العديد من الميكانيكيات لتفسير هذا التفاعل من أفضلها ميكانيكية الإضافة الحلقية (Cyclic Addition Mechanism).

وفي هذه الميكانيكية ترتبط جزيئة من مركبات جرينيرد مع المركب الكربونيلي عبر ذرة أوكسجين مجموعة الكربونيل، مما يؤدي إلى زيادة الشحنة الموجبة على ذرة الكربون، يلي ذلك يتم منح مجموعة ألكيل من جزيئة أخرى من الكاشف، إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل.

ومن ضمن التفاعلات التي درست ميكانيكيتها باستخدام النظائر، هو التفاعل بين الكيتونات المتفرعة ومركبات جرينيرد المتنوعة، والتي يتحول فيها الكيتون إلى الكحول المقابل، في حين تتحول مجموعة الألكيل في مركب جرينيرد إلى أولفين، الدراسات النظرية أثبتت انتقال ذرة هيدروجين من الكاشف إلى الكيتون، وثبت أن هذه الذرة تنتقل بإلكتروناتها، أي أنها تنتقل على هيئة أيون هيدريد (Hydride ion).

٩-٦ تكاثف ألدول: Aldol condensation

في الوسط القاعدي المخفف، وجد أن ذرة الكربون ألفا في جزيئة الألدهيد أو الكيتون، يمكن أن تضاف إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل في جزيئة أخرى، وشرط هذا التفاعل هو احتواء الألدهيد أو الكيتون على ذرة أو أكثر من ذرات الهديروجين المرتبطة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، وهكذا عندما يتفاعل الألدهيد أو الكيتون المحتوى على ذرة هيدروجين ألفا في وجود هيدروكسيد الصوديوم المخفف، فإن الناتج يكون بيتا هيدروكسي ألدهيد (β-hydroxy aldehyde)، وسمي هذا التفاعل بتكاثف ألدول (Aldol) لأن الناتج يحتوي على مجموعة الألدهيد (-Ald) ومجموعة هيدروكسي (-Ol).

ويعتبر هذا التفاعل عام بالنسبة للألدهيدات والكيتونات المحتوية على ذرة هيدروجين ألفا، ويمكن أن تتم عملية نزع لجزيئة ماء من الناتج، لنحصل على مركب يحتوي على رابطة مزدوجة في الوضع α - β بالنسبة لمجموعة الكربونيل أو ما يعرف بالألدهيدات α , β غير المشبعة.

$$2\,CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H \xrightarrow[R.T]{NaOH/H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H-\overset{\overset{\displaystyle CH_2CH_3}{|}}{C}H-CHO$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-CH=\underset{\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{|}}{C}-CHO$$

2 - Ethyl - 2 - hexanal

$$CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O \quad + \quad H-CH_2-CHO \xrightarrow{\bar{OH}} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CHO$$

3 - hydroxybutanal

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-CHO$$

Crotonaldehyde

ويمكن توضيح ميكانيكية تكاثف ألدول في الوسط القاعدي كما يلي:

$$1)\quad CH_3-CHO \quad + \quad \bar{OH} \rightleftharpoons :\bar{C}H_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}H \quad + \quad H_2O$$

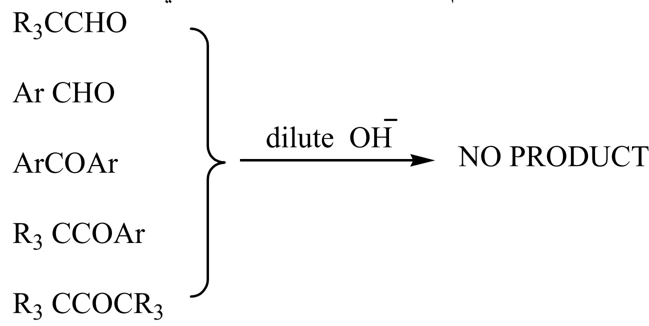
$$2)\quad CH_3-CHO \quad + \quad :\bar{C}H_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2-CHO$$

$$3)\quad CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2-CHO \quad + \quad H_2O \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CHO$$

في الخطوة الأولى تعمل القاعدة على تكوين أيون الكربون السالب، وذلك بانتزاع بروتون من ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، وفي الخطوة الثانية يهاجم النيوكليوفيل الكربوني المتكون من الخطوة الأولى، ذرة كربون مجموعة الكربونيل في جزيئة أخرى ليتكون أيون الألكوكسيد، والذي باقتناصه لبروتون من وسط التفاعل يعطي النتائج.

ومن هنا، يتضح سبب أن الألدهيدات والكيتونات غير المحتوية على ذرة

هيدروجين في الوضع ألفا لا تعطي ناتج ألدول في الوسط القاعدي المخفف، ويعزى ذلك إلى عدم قدرتها على تكوين النيوكليوفيل المهاجم، ومن أمثلة هذه المركبات ما يلي:



أيضا من الميكانيكية يمكن استنتاج أن لمجموعة الكربونيل دورا هاما في هذا التفاعل، فهي لا تعطي موقع للهجوم النيوكليوفيلي فقط، وإنما تعمل على تكوين النيوكليوفيل، وذلك بإضفاء الصفة الحامضية على ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المجاورة لها.

وبالرجوع إلى المثال السبق للأسيتالدهيد، وبإجراء التفاعل في الماء الثقيل (D_2O)، وجد أنه لم تستبدل أي من ذرات هيدروجين مجموعة الميثيل في الأسيتالدهيد (غير المتفاعل) بالديوتيريوم، وهذا يعني أن الخطوة ٢ في اتجاه تكوين أيون الألكوكسيد أسرع من العملية العكسية للخطوة ١.

أما في حالة الأسيتون، وبإجراء نفس التجربة السابقة، فقد وجد أن جزيئات الأسيتون غير المتفاعلة، تحتوي على ذرات ديوتيريوم تم إحلالها محل بعض ذرات الهيدروجين في مجموعات الميثيل، وهذا يعنى أن العملية العكسية للخطوة ١ تكون ذات سرعة مؤثرة بالمقارنة مع الخطوة ٢ في اتجاه تكوين الألكوكسيد.

إن هذه التجارب توضح أن الأيون السالب المتكون في الخطوة ١، يفضل

الهجوم على ذرة كربون مجموعة الكربونيل الألدهيدية أكثر مما على ذرة كربون مجموعة الكربونيل الكيتونية.

إن تفاعل ألدول يمكن أن يتم أيضا في وجود التحفيز الحامضي (Acidic catalyst)، وهنا تكون الخطوة الأولى هي عملية برتنة لمجموعة الكربونيل، والتي ومن ثم تهاجم ذرة الكربون ألفا في الجزيئة الأخرى الموجودة في صيغة الإينول، ويمكن توضيح ميكانيكية تفاعل ألدول المحفز حامضيا كما يلي:

$$(H_3C)_2C{=}O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (H_3C)_2\overset{+}{C}{-}OH$$

$$(H_3C)_2\overset{+}{C}{-}OH + H_2C{=}C(CH_3)OH \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{O-H}{\overset{+}{C}}-CH_3$$

$$\overset{-H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

وفي الظروف الحامضية، فإن ناتج ألدول المحتوي على مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كربون ثالثية، غالبا ما تحدث له عملية نزع ماء محفز حامضيا (Acid catalysed dehydration) ليعطي ناتج من مركبات الكربونيل α,β غير المشبعة ($\alpha , \beta -$ unsaturated keton).

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{CH_3}{C}{=}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

٩-٧ تفاعل كلايزن – شميدت: **Claisen - Schmidt reaction**

تفاعل كلايزن – شميدت هو تفاعل مشابه لتفاعل ألدول تستخدم فيه جزيئة الدهيد وجزيئة كيتون، كما في الأمثلة الآتية:

$$Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[100C^0]{\overline{O}H} Ph-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Benzalacetone
(%70)

$$Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[30C^0]{\overline{O}H} Ph-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ph$$

Benzalacetophenone
(%85)

ويستعمل تفاعل كلايزن - شميدت في إحدى خطوات الاصطناع التجاري لفيتامين A (Retinol) ، حيث تتم مفاعلة الألدهيد جيرانيال (وهو الدهيد طبيعي يستخلص من بعض الزيوت) مع الأسيتون كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$\text{جيرانيال (CHO)} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH,\ -5C^0]{C_2H_5ONa} \text{product (\%49)}$$

جيرانيال

(%49)

٩ -٨ تكاثف كلايزن (تحضر B- كيتو استر)

Claisen Condensations (Synthesis of β – Keto ester)

درسنا فيما سبق تفاعل كلايزن – شمدت (البند ٩-٧) والذي يتم عبر ميكانيكية مشابهة لميكانيكية تكاثف ألدون (البند٩-٦)، والفرق بين التفاعلين هو استخدام

جزيء كيتون وجزيء ألدهيد في الأول، واستخدام جزيئين ألدهيد أو كيتون في الثاني. أما الآن فنحن بصدد التعرف على تكاثف كلايزن، والذي يستخدم لتحضير الإسترات المحتوية على مجموعة كربونيل في الوضع بيتا، فمثلا يمكن تحضير أسيتو اسيتات الإيثيل (Acetoacetic ester) من معالجة أسيتات الإيثيل بواسطة إيتوكسيد الصوديوم ثم إجراء عملية التحميض (Acidification) كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$2\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{EtoNa} \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{\bar{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ OC_2H_5\right] Na^+ + C_2H_5OH$$

$$\downarrow H^+$$

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5$$

Ethylacetoacetate

وعمليا يمكن فصل الكحول الناتج من التفاعل بالتقطير، وهذا يزيد من اتجاه التفاعل ناحية اليمين، ويقلل من احتمال حدوث التفاعل العكسي، كذلك ومن جهة أخرى يمكن إجراء هذا التكاثف بين جزيئين مختلفين من الإسترات، شرط احتواء إحدى هذه الجزيئات على ذرة هيدروجين ألفا، وهذا ما يعرف بتكاثف كلايزن المتصالب (Crossed claisen condensation) كما في حالة تكاثف بنزوات الميثيل مع أسيتات الإيثيل، أو تكاثف كربونات ثنائي الإيثيل مع بنزويل أسيتات الإيثيل.

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ EtONa} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$$

Ethylbenzoylacetate

$$EtOC(=O)OEt + Ph-C(=O)-CH_2-C(=O)-OEt \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ NaOEt} Ph-C(=O)-CH(COOEt)_2$$

Ethycarbonate   Ethylbenzoylacetate   Diethylbenzoylmalonate

تعتمد ميكانيكية تكاثف كلايزن على تكون أيون كربوني سالب ناتج من نزع ذرة الهيدروجين ألفا من إحدى جزيئات الإستر، وذلك بتأثير القاعدة القوية المتمثلة في أيون الإيتوكسيد (EtO^-)، وبالتالي يمكن القول أن الخطوة الأولى في تكاثف كلايزن مشابه للخطوة الأولى في تكاثف ألدول.

$$1)\quad R-CH_2-C(=O)OEt + \bar{O}Et \rightleftharpoons R\ddot{\bar{C}}H-C(=O)OEt \leftrightarrow RCH=C(O^-)-OEt$$

$$2)\quad R-\ddot{\bar{C}}H-C(=O)OEt + R'-C(=O)-OEt \rightleftharpoons R'-C(O^-)(OEt)-CH(R)-C(=O)-OEt \rightleftharpoons R'-C(=O)-CH(R)-C(=O)-OEt + \bar{O}Et$$

β-Ketoester

$$3)\quad R'-C(=O)-CH(R)-C(=O)-OEt + Et\bar{O} \rightleftharpoons R'-C(=O)-\ddot{\bar{C}}(R)-C(=O)-OEt + EtOH$$

من الملاحظ أن كل خطوات الميكانيكية السابقة عبارة عن اتزان، كذلك فإن الاتزان في الخطوات ١ و ٢ يميل إلى اليسار، أي أنه غير مواتي لإعطاء النواتج أما في الخطوة ٣ فإن الاتزان يميل ناحية اليمين في اتجاه تكوين أنيون الأستر $\beta-$كيتو والكحول، وكما ذكرنا سابقا يمكن زيادة ميل التفاعل بشكل أكبر ناحية اليمين بتقطير الكحول الناتج من التفاعل، كذلك فإن الأنيون سابق الذكر مثبت بالرنين والذي يعمل على توزيع الشحنة السالبة على مجموعتي الكربونيل، مما يزيد من استقراره كما هو موضح فيما يلي:

ومما سبق يمكن استنتاج أن الخطوة ٣ تلعب دورا كبيرا في جعل التفاعل يتجه ناحية اليمين ويعطي النواتج، ومما تجدر الإشارة إليه هنا، هو أن أسترات بيتا كيتو المتكونة من الخطوة ٢ هي عبارة عن مواد ذات خواص حامضية، وبالتالي فهي تتفاعل مع أيون الإيتوكسيد وبشكل تام تقريبا، لتعطي الإيتانول وأنيون أستر $\beta-$كيتو، وهذا من ضمن العوامل التي تلعب دورا مهما في انزياح الخطوة ٣ إلى اليمين، وعمليا تتضمن الخطوة الأخيرة إضافة حمض إلى مخلوط التفاعل بهدف برتنة أنيون أستر $\beta-$كيتو للحصول على الناتج، والذي عادة ما يتواجد على هيئة مخلوط من صورتي الكيتو والإينول.

$$R'-C(=O)\dots C(R)\dots C(=O)-OEt + H^{+} \longrightarrow R'-C(=O)-CH(R)-C(=O)-OEt$$

Keton form

$$\rightleftharpoons$$

$$R'-C(OH)=C(R)-C(=O)-OEt$$

Enol form

٩-٩ تكاثف بنزوين: **Benzoin condensation**

يحفز تكاثف جزيئتين من البنزالدهيد أو البنزالدهيد المستبدل، بواسطة أيون السيانيد، ولا يتم هذا النوع من التكاثف باستخدام نوع آخر من القواعد.

$$Ar\,CHO + Ar'CHO \xrightarrow{CN^{-}} Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-Ar'$$

ويمكن اعتبار هذا التفاعل مشابها لتكاثف ألدول، وذلك إذا ما افترضنا أن النيوكليوفيل المهاجم هو الناتج من جزيئة الألدهيد، والذي يفترض أن يرتبط بمجموعة الكربونيل في جزيئة الألدهيد الأخرى، ولكن من المعروف أن هيدروجين مجموعة الألدهيد (-CHO) ليس له خواص حامضية تكفي لانتزاعه بواسطة قاعدة ضعيفة مثل CN^{-} ، وبارتباط أيون السيانيد بذرة كربون مجموعة الكربونيل في جزيئة الألدهيد، تتكون القاعدة القرينة للسيانوهيدرين، وتصبح ذرة الهيدروجين في مجموعة الألدهيد ذات خواص حامضية تعادل تقريبا تلك الخاصة بذرة الهيدروجين ألفا في النيتريلات والأسترات.

$$Ph-CHO \underset{}{\overset{CN^-}{\rightleftharpoons}} Ph-C(O^-)(H)-CN \rightleftharpoons Ph-\bar{C}(OH)-CN$$

Nonacidic Hydrogen — Acidic Hydrogen

ومن الدراسات الحركية، وجد أن معدل هذا التفاعل يعتمد على تركيز كلا من الألدهيد وأيون السيانيد كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$Rate = K[PhCHO]^2[CN^-]$$

ومنها نستنتج أن الخطوة البطيئة يجب أن تتضمن جزيئتين من الألدهيد وأيون السيانيد، وبالتالي يمكن كتابة الميكانيكية كما يلي:

$$Ar-C(=O)-H + \bar{C}N \overset{(a)}{\rightleftharpoons} Ar-C(O^-)(H)-CN \overset{(b)}{\rightleftharpoons} Ar-\ddot{C}^-(OH)-CN$$

$$Ar-\ddot{C}^-(OH)-CN + Ar'-C(=O)-H \overset{(C)}{\rightleftharpoons} Ar-C(CN)(OH)-C(O^-)(H)-Ar' \overset{(d)}{\rightleftharpoons}$$

$$Ar-C(CN)(O^-)-C(OH)(H)-Ar' \overset{(e)}{\rightleftharpoons} Ar-C(=O)-C(OH)(H)-Ar' + C\bar{N}$$

ومن الميكانيكية السابقة ومعادلة معدل التفاعل، يمكن القول أن الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل هي الخطوة c ، ومن الدراسات التي تؤكد هذه الميكانيكية،

هي بعض التجارب التي أجريت على بعض مشتقات البنزلدهيد، مثل المركب المحتوي على مجموعة NMe_2- في الوضع بارا بالنسبة لمجموعة الألدهيد حيث وجد أن هذا المركب لا يعطي ناتج تكاثف بنزوين في حالة استخدامه بمفرده (أي في عدم وجود ألدهيد آخر)، ويمكن أن يعزى ذلك إلى تأثير مجموعة NMe_2- الطاردة للإلكترونات، والتي تعمل على تقليل ألكتروفيلية مجموعة الكربونيل، وهذا بالتالي سيؤثر على فعاليتها في تكوين السيانوهيدرين، ولكن الأهم هو مدى تأثيرها على الخطوة البطيئة (c)، والتي تتضمن هجوم نيوكليوفيلي للأيون السالب على ذرة كربون مجموعة الكربونيل الحاملة لشحنة موجبة جزئية، وهنا وفي وجود مجموعة طاردة، فإن هذه الشحنة ستكون أقل نتيجة لعملية الرنين كما هو موضح في الشكل الآتي:

$$Me_2\ddot{N}-C_6H_4-CH{=}O \longleftrightarrow Me_2\ddot{N}-C_6H_4{=}CH-\bar{O}$$

كذلك وفي حالة استخدام مخلوط من الألدهيدات مكون من البنزالدهيد وبارا ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد، وبمفاعلة هذا المخلوط في وجود سيانيد الصوديوم بهدف تكوين ناتج تكاثف بنزوين، وجد أن الناتج يكون عبارة عن أيزومر محدد هو I وأن الأيزومر الثاني II لا يتكون.

$$Me_2N-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-NMe_2$$

(I) (II)

ومن ذلك يمكن استنتاج أن أنيون السيانوهيدرين المتكون من البارا ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد، يمكن أن يضاف إلى مجموعة كربونيل البنزالدهيد، في حين أن

أنيون السيانوهيدرين المتكون من البنزالدهيد، لا يمكن أن يضاف إلى مجموعة كربونيل البارا ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد.

ومن جهة أخرى، وجد أن تكاثف بنزوين تحدث له عملية تثبيط (Inhibition) بوجود مجموعة ساحبة في الوضع بارا بالنسبة لمجموعة الألدهيد وكمثال على ذلك وجد أن المركب بارا نيتروبنزالدهيد لا يعطي ناتج تكاثف بنزوين، فبالرغم من أن هذا المركب يتفاعل مع أيون السيانيد ليعطي السيانوهيدرين المقابل، إلا أن أنيون السيانوهيدرين المتكون منه، تكون فيه الشحنة السالبة على ذرة الكربون داخلة في عملية الرنين خلال الحلقة مع مجموعة النيترو الساحبة، وهذا يؤدى إلى تقليل فعاليته كالنيوكلوفيل، مما يسبب إعاقة الخطوة C .

ومن ناحية أخرى فإن الأورثو نيترو بنزالدهيد يعطي ناتج تكاثف بنزوين وهنا يفسر ذلك على أساس أن مجموعة النيترو في الوضع أورتو تكون قريبة من مجموعة الألدهيد، مما يؤدي إلى مزاحمة فراغية (Stric Hindrance)، تسبب خللا في شرط الاستوائية الضروري لعملية الرنين (راجع البند ٢-١-٤)، أي أن مجموعة النيترو في الوضع أورثو، لا تقوم بالسحب الإلكتروني بالشكل الفعال الذي يقلل من الشحنة السالبة على ذرة الكربون في أنيون السيانوهيدرين.

٩-١٠ اختزال مجموعة الكربونيل باستخدام هيدريدات الفلزات:

Reduction of carbonyl group with complex metal hydride.

من أكثر العوامل المختزلة استعمالا في هذه المجموعة هو هيدريد الليثيوم

والألمونيوم ($LiALH_4$)، وتعتبر هذه المادة أكثرها فعالية، حيث تعمل على اختزال مجموعة الكربونيل في كل من الألدهيدات، الكيتونات، الأحماض والاسترات، مع عدم التأثير على الروابط الثنائية والثلاثية في الجزيئة.

إن العامل الفعال في هذا الكاشف هو ALH_4^- ، الذي يعتبر مانح قوي لأيونات الهيدريد، والتي تهاجم مجموعة الكربونيل في المركب العضوي، في حين يرتبط ALH_3 المتبقي بالأكسجين الناتج من نفس الجزيئة، أو جزيئة أخرى.

$$R_2C{=}\ddot{O}: + H{-}ALH_3 \xrightarrow{ALH_4^-} R_2CH{-}OAlH_3 \longrightarrow [R_2CH{-}O]_4\,Al^+ + AlH_4^-$$

$$[R_2CH{-}O]_4 \xrightarrow{R'\,OH} R_2CH{\cdot}OH$$

إن المعقد $[R_2CHO]_4\,Al$ الموضح في المعادلة السابقة، يمكن أن يتحول إلى الكحول المقابل، وذلك بمعالجته بمذيب بروتوني، وعليه يمكن القول أن إحدى ذرات الهيدروجين في الكحول الناتج مصدرها ALH_4^- ، والأخرى مصدرها المذيب البروتوني.

٩-١١ تفاعل مروين بندورف: Meerwein Ponndorf reaction

يستخدم عادة في هذا التفاعل أيزوبروبوكسيد الألومنيوم (Aluminium-isopropoxide)، حيث تحدث عملية انتقال أيون هيدريد من ذرة كربون العامل المختزل إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل.

$$R R'C{=}O + (Al)O{-}CH(CH_3)_2 \rightleftharpoons R R'CH{-}O{-}Al + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{R-OH} R-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H-R'$$

وعند إجراء هذا التفاعل باستخدام أيزوبروبوكسيد موسوم بالديوتيريوم على ذرة الكربون المرتبطة بالأوكسجين، يتكون كحول يحتوي على الديوتيريوم في الوضع ألفا، وهذا يؤيد الميكانيكية المقترحة الموضحة أعلاه.

٩-١٢ تفاعل كانيزارو: Cannizzaro reaction

في الوسط القلوي المركز يحدث للألدهيدات غير المحتوية على ذرة هيدروجين ألفا، تفاعل أكسدة اختزال ذاتي(Self Oxidation Reduction Reaction)، لتعطي مخلوط من الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي.

$$2\ Ar\,CHO \xrightarrow{50\%\ NaOH} ArCH_2OH + Ar\,CO\bar{O}\ \overset{+}{Na}$$

$$2\ Ar\,CHO \xrightarrow{50\%\ NaOH} PhCH_2OH + Ph\,CO\bar{O}\ \overset{+}{Na}$$

والميكانيكية المعروفة لهذا التفاعل كما يلي:

$$1)\quad Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \;+\; \overline{OH} \;\rightleftharpoons\; Ph-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\overline{O}$$

$$2)\quad Ph-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \;+\; Ph-\underset{H}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-\overline{O} \longrightarrow Ph-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\overline{O} \;+\; Ph-\overset{O-H}{\overset{|}{C}}=O$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$Ph-CH_2-OH \qquad Ph-CO\overline{O}$$

تتضمن هذه الميكانيكية عمليتي إضافة، في الخطوة الأولى تتم إضافة أيون الهيدروكسيل من الوسط إلى جزيئة الألدهيد، أما في الخطوة الثانية، فتتم إضافة أيون الهيدريد إلى جزيئة أخرى. إن وجود الشحنة السالبة على ذرة أكسجين المركب الوسطي المتكون من الخطوة الأولى، تسهل عملية فقد أيون الهيدرايد. ومن ناحية أخرى وعند إجراء هذا التفاعل في الماء الثقيل (D_2O) كوسط، وجد أن الكحول النتاج لا يحتوي على الديوتيريوم، مما يؤكد أن أيون الهيدريد المهاجم في الخطوة الثانية مصدره جزيئة ألدهيد وليس من الوسط.

٩-١٣ تفاعل بيركن: Perkin reaction

يستخدم هذا التفاعل لتخليق مشتقات حامض السيناميك، وذلك بمفاعلة الأنهيدريد لحمض معين مع البنزالدهيد أو أحد مشتقاته، ويتم هذا التفاعل عبر إضافة نيوكليوفيلية للكاربانيون الناتج من أنهيدريد الحمض (بتأثير القاعدة) إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الألدهيد، والقواعد المستخدمة هنا يمكن أن تكون أمينات، أو أملاح لحوامض غير عضوية ضعيفة مثل الفوسفات والكربونات والشائع استخدام أملاح

الأحماض العضوية المقابلة للأنهيدريد المتفاعل، ويمكن إعطاء مثال جيد لهذا التفاعل متمثلا في تحضير حمض السيناميك.

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O \xrightleftharpoons{CH_3CO\bar{O}} \begin{matrix} :\bar{C}H_2-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O$$

$$Ph-CH{=}O + \begin{matrix} :\bar{C}H_2-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O \rightleftharpoons Ph-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CO-O-COCH_3$$

$$\xrightarrow{-H_2O} Ph-CH=CH-CO-O-COCH_3$$

إن عملية انتزاع الماء تتم تحت نفس الظروف التي يجري فيها التفاعل، وينتج عنها الأنهيدريد غير المشبع، والذي يمكن أن يتحلل مائيا ليعطي الحمض المقابل.

$$Ph-CH=CH-CO-O\ COCH_3 \xrightarrow{H_2O} Ph-CH=CH-COOH + CH_3COOH$$

٩-١٤ الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافة على مجموعة الكربونيل (قاعدة كرام):

Stereochemistry of carbonyl addition reactions (Cram's Rule)

يصعب اعتماد مصطلح الإضافة المضادة (anti addition) والإضافة من جهة واحدة (syn addition) مع تفاعلات الإضافة على الرابطة المزدوجة في مجموعة الكربونيل، وذلك بسبب حرية الدوران (Free Rotation) حول الرابطة C–O الفردية في المادة الناتجة.

ولكن، يوجد نوع آخر من الدراسات الفراغية لتفاعلات مجموعة الكربونيل،

وهي تلك التي تظهر عندما يكون المركب الكربونيلي يحتوي على مجموعتين مختلفتين مرتبطتين بمجموعة الكربونيل، مثلما في الأسيتالدهايد والأسيتوفينون، وهنا يمكن أن تتحول ذرة كربون مجموعة الكربونيل إلى مركز غير متماثل (Asymmetric center)، أو ما يعرف بذرة الكربون الكيرالية، ومن هنا يمكن توقع تكون مخلوط راسيمي في حالة مهاجمة النيوكليوفيل لذرة كربون مجموعة الكربونيل من الجهتين بنفس النسبة، وفي المقابل يجب أن لا ننسى التأثيرات الفراغية (Steric effects)، والتي من الممكن أن تزيد من احتمالية مهاجمة النيوكليوفيل لذرة كربون مجموعة الكربونويل من جهة معينة أكثر من الأخرى.

ومن ناحية أخرى، إذا كان المركب يحتوي على ذرة كربون ألفا غير متماثلة، فإن التفاعل سيسير في محيط غير متماثل بتأثير المجاميع الموجودة على ذرة الكربون المجاورة (α)، وسيكون ناتج الإضافة مركب يحتوي على ذرتي كربون غير متماثلتين.

إن احتوى المركب الكربونيلي على مركز غير متماثل مجاور لمجموعة الكربونيل، يؤثر على نسبة الأيزومر الناتج والمحتوي على ذرتين غير متماثلتين وبشكل عام فإن الناتج الرئيسي هو الذي يتكون عبر المعقد المنشط، والذي تكون فيه التداخلات الفراغية أقل ما يمكن، ولتوضيح ذلك نأخذ المثال التالي والذي يتضمن تحول المركب PhCH(Me)COMe إلى الكاربينول المقابل، وذلك باستخدام كاشف مانح لأيون الهيدريد مثل آيزوبروبوكسيد الألمونيوم، أو هيدريد الليثيوم والألمونيوم، وهنا يمكن افتراض أن أكسجين مجموعة الكربونيل يدخل في تكوين المعقد المحتوي على الألومنيوم قبل أن تهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل بواسطة أيون الهيدريد (راجع البند ٩-١٠)، إن المعقد المحتوي على الألومنيوم سيتكون بحيث تكون المجموعة المرتبطة بالأكسجين أبعد ما يمكن عن أكبر

المجموعات المرتبطة بذرة الكربون ألفا، وذلك لتقليل المزاحمة الفراغية، كذلك فإن أيون الهيدريد الذي سيهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الخطوة التالية سيرتبط من الجهة الأقل مزاحمة فراغية أيضا، ويمكن توضيح ذلك كما يلي:

Ph, Me, Me, H, C, O, A; X → (Major Product): Ph, X, Me, H, Me, O, A; X → (Minor Product): Ph, Me, X, H, Me, O, A

ويمكن تطبيق نفس الأسس والقواعد على العديد من الحالات المشابهة وهذا ما يعرف بقاعدة كرام (Cram's Rule)، والتي يمكن تلخيصها كما يلي:

"يتفاعل المركب الكربونيلي ويعطي ناتجا تكون فيه ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل في وضع مضاد (anti) لأكبر المجموعات المستبدلة على ذرة الكربون ألفا، كذلك يرتبط النيوكليوفيل بذرة كربون مجموعة الكربونيل من الجهة الأقل مزاحمة فراغية.

وهنا إذا قمنا بترميز المجاميع على ذرة الكربون ألفا كالآتي:

- المجموعة (L) Large.
- المجموعة (M) Medium.
- المجموعة (S) Small.

فإن المخطط الذي يمكن من خلاله توضيح قاعدة كرام سيكون كما يلي:

الفصل العاشر

تفاعـلات الحـذف

ويتضمن هذا الفصل:

تفاعلات الحذف: **Elimination reactions**

تتضمن تفاعلات الحذف فصل أو نزع ذرتين أو مجموعتين من الجزيئة المتفاعلة، ولا يتم في هذا النوع من التفاعلات التعويض ببديل عنهما، وإنما تتكون رابطة إضافية بين الذرتين اللتين تمت منهما عملية الحذف، ويعرف هذا النوع والذي تتم فيه عملية الحذف من على ذرتين متجاورتين بالحذف بيتا $(\beta-Elimination)$ أو $(1,2-Elimination)$.

$$-\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{H}{C}}- \xrightarrow{-HX} -\underset{X}{C}=\underset{H}{C}- \xrightarrow{-HX} -C\equiv C-$$

أما في حالة الحذف ألفا $(\alpha-Elimination)$ فإن مكونات الجزيئة المحذوفة تؤخذ من على نفس الذرة، ويستخدم هذا النوع من تفاعلات الحذف في إنتاج مركبات وسيطة مثل الكاربينات والنترينات (Carbenes and Nitrenes) ذات الأهمية في عمليات التخليق العضوي، كونها تعمل كباحثات جيدة عن الإلكترونات.

$$-A-\underset{X}{B}-Y \xrightarrow{-XY} -A-\ddot{B}$$

$$HCCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Base} \left[\ :CCl_2\ \right]$$

Dichlorocarbine

ومن تفاعلات الحذف الأخرى، الحذف جاما $(\gamma-Elimination)$، والذي غالبا ما تنتج عنه مركبات حلقية ثلاثية.

$$>\underset{X}{C}-C<-\underset{Y}{C}< \xrightarrow{-XY} \text{cyclopropane ring } (C-C-C)$$

كذلك توجد أنواع أخرى من تفاعلات الحذف تحدث للجزيئات العضوية والتي يتم فيها الحذف من ذرات أبعد من ١ و ٣ ، كما في حالة الحذف دلتا $(\delta - Elimination)$، والذي تحذف فيه ذرات أو مجاميع من ذرتي الكربون١ و ٥، وتكون نواتج هذا النوع في بعض الأحيان مركبات حلقية كما في المثال الآتي:

$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow{-HCl} \text{(tetrahydrofuran ring, O)}$$

(1 , 5 Elimination)
Product

تفاعلات الحذف من النوع بيتا: $(\beta - Elimination)$

يمكن أن تتكون رابطة مزدوجة في جزيئة ماء، عن طريق فقد ذرتين أو مكونين من الجزيئة المتفاعلة، وتتم عملية الحذف هنا من ذرتي كربون متجاورتين، وبشكل عام وفي حالة هاليدات الألكيل مثلا حيث تؤدي عملية نزع هاليد الهيدروجين إلى تكون مركب غير مشبع، فإن البروتون يحذف من على ذرة الكربون التي تعرف بذرة الكربون ألفا.

$$H-\overset{|\beta}{\underset{|}{C}}-\overset{|\alpha}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow{-HX} \;>C=C<$$

$$(X = -\text{Helogen} \;,\; -\overset{+}{N}H_3 \;,\; -\overset{+}{O}H_2 \;,\; .....).$$

ومن أكثر الأمثلة شيوعا على هذا النوع من التفاعلات هي:

*** تفاعلات حذف هاليد الهيدروجين المحفزة قاعديا:**

(Base - catalysed elimination of hydrogen halide)

ويجرى هذا التفاعل على هاليدات الألكيل وخاصة البروميدات

$$R - CH_2 - CH_2 - Br \xrightarrow{OH^-} R - CH = CH_2 + H_2O + Br^-$$

*** انتزاع الماء المحفز حامضيا من الكحولات:**

(Acid – catalysed dehyration of Alcohols)

$$R-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\overset{+}{H}} R-CH=CH_2 + H_3\overset{+}{O}$$

*** انتزاع هوفمان: (Hofmann elimination)**

يجرى هذا التفاعل على هيدروكسيدات الكيل الأمونيوم الرباعية

$$R-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}Me_3 \quad \overset{-}{O}H \longrightarrow R-CH=CH_2 + H_2O + Me_3N$$

١٠-١ ميكانيكيات الحذف β : Mechanisms of β – Elimination

تعرف إلى حد الآن ثلاث ميكانيكيات تفسر الحذف من النوع β، وهذه الميكانيكيات هي E_1 و E_2 و E_1CB ، ومن أهم الفروق بين هذه الميكانيكيات، هي رتبة التفاعل، وتوقيت كسر الروابط C–X والرابطة C–H .

١٠-١-١ ميكانيكية الحذف أحادي الجزيئة E_1 : E_1 Mechanism

سميت هذه الميكانيكية E_1 لأن التفاعل هنا أحادي الجزيئية، أي من الدرجة الأولى، ويمكن أن يكون هذا التفاعل مرافقا لتفاعل الاستبدال أحادي الجزيئية (SN^1)، ويحدث ذلك في الغالب بتأثير المذيب على المادة المتفاعلة.

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow{80\%\ EtOH} \underbrace{(CH_3)_3COH + (CH_3)_3COC_2H_5}_{64\%} + \underset{36\%}{CH_2=C(CH_3)_2}$$

تشمل هذه الميكانيكية خطوتين، الخطوة الأولى وتتضمن تكوين الكاربوكاتيون من المادة المتفاعلة (Substrate)، الخطوة الثانية وفيها يحدث فقد بروتون من على ذرة الكربون بيتا، ويمكن أن تتم هذه العملية بتأثير أي قاعدة أو قلوي موجود في وسط التفاعل، أو بتأثير المذيب.

$$1)\ -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightleftharpoons{Slow} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C^{+}}} + \bar{X}$$

$$2)\ -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C^{+}}} \xrightarrow{Solvent} >C=C<$$

وبالرجوع إلى ميكانيكية E_1 نجد أن الخطوة الأولى هي نفس الخطوة الأولى في ميكانيكية SN^1 ، أما الخطوة الثانية فتختلف بين الميكانيكيتين، ففي تفاعل الحذف تتم عملية نزع لبروتون من على ذرة الكربون بيتا، في حين في تفاعل الاستبدال SN^1 تتم مهاجمة ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة بالنيوكليوفيل، ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Br \xrightleftharpoons{Slow} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^{+}}} \xrightarrow{EtOH}$$

$$\xrightarrow{SN^1} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{+}{O}\genfrac{}{}{0pt}{}{Et}{H} \xrightarrow{-H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OEt$$

$$\xrightarrow[E_1]{b\text{ - eliminolion}} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH_3$$

بعض الأدلة التي تثبت ميكانيكية الحذف E_1 :

١) تتبع هذه الميكانيكية تفاعلات الدرجة الأولى، وبالتالي سرعة التفاعل هنا غير معتمدة على تركيز القاعدة.

٢) وجد أن العوامل التي تزيد من إمكانية حدوث هذه الميكانيكية، هي نفسها التي تزيد من ميكانيكية SN^1.

٣) تتضمن الميكانيكية تكون كاربوكاتيون كمركب وسطي، وبالتالي يجب هنا توقع

حدوث عمليات إعادة الترتيب إذا كانت ممكنة، وهذا ما تم التأكد منه عمليا في العديد من التفاعلات مثل:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow[2)\ -H_2O]{1)\ H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{H}{C}=CH_2$$

rearrangement

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-CH_3 \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2C=C(CH_3)_2$$

١٠-١-٢ ميكانيكية الحذف ثنائية الجزيئة E_2 : E_2-Mechanism

يشترك كلا من المادة المتفاعلة والنيوكليوفيل في الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة هذا النوع من التفاعلات، ولكون الخطوة البطيئة تتضمن جزيئتين فإن هذا التفاعل يعتبر ثنائي الجزيئية، وتتم مغادرة الذرتين أو الجزيئتين في نفس الوقت حيث يتم انتزاع ذرة الهيدروجين من على ذرة الكربون بيتا بتأثير القاعدة، وتغادر معها المجموعة الأخرى من على ذرة الكربون ألفا لتتكون الرابطة المزدوجة.

$$-\underset{\underset{\ddot{B}}{H}}{C}-\overset{X}{C}- \longrightarrow \;>C=C< \; + \; X^- \; + \; B{:}H^+$$

$$C_2H_5\bar{O} + H - CH_2 - \underset{Br}{CH} - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH - CH_3 + C_2H_5OH + Br^-$$

$$Rate = K_2 [(CH_3)_2 CHBr] [C_2H_5O^-]$$

وبالرجوع إلى الميكانيكية E_2 نلاحظ فيها شبها بميكانيكية $S_N{}^2$ ، وفي حقيقة الأمر أن هاتين الميكانيكيتين تتنافسان في العديد من التفاعلات، ومن جهة أخرى فقد وجد أن لهذه الميكانيكية انتقائية فراغية، ويعزى هذا إلى أن الأربع ذرات المشتركة في التفاعل بالإضافة إلى القاعدة تقع في مستوى واحد، أيضا فإن ذرات X و H التي سيتم حذفها يجب أن تكون ترانس بالنسبة لبعضها البعض، وهذا ما يعرف بالمصطلح (Antiperiplanar).

بعض الأدلة التي تؤكد الميكانيكية E_2 :

١) أغلب التفاعلات من هذا النوع والتي تمت دراستها كانت تتبع الرتبة الثانية، أي أنها أحادية الجزيئية لكل من المادة المتفاعلة والقاعدة.

Rate = K [substrate] [B:]

٢) لم يلاحظ في هذه التفاعلات تكون نواتج تشير إلى حدوث عملية إعادة ترتيب.

٣) وجد أن هذا النوع من التفاعلات يبدي تأثيرا نظيريا عاليا (راجع البند٣-١-٦)، وتم إثبات ذلك من دراسة تفاعل الحذف لبروميد الأيزوبروبيل بتأثير إيثوكسيد الصوديوم، ومقارنة معدل هذا التفاعل، مع معدل تفاعل نفس المركب والمحتوي على الديوتيريوم ($(CD_3)_2CH\,Br$) ، فوجد أن المركب الأول (غير المحتوي على الديوتيريوم) يتفاعل بشكل أسرع، وبما يعادل ٧ أضعاف، أي أن $K_H/K_D \approx 7.0$ وهذا يدل على أن كسر الرابطة C–H يتم في الخطوة البطيئة.

$$(CH_3)_2CHBr + NaOEt \xrightarrow[K_H]{EtOH} CH_2=CHCH_3$$

2- Bromopropane → propene

$$(CD_3)_2CHBr + NaOEt \xrightarrow[K_D]{EtOH} CD_2=CHCD_3$$

1,1,1,3.3.3 - Hexadeuterio - 2 - bromopropane → 1,1,3,3,3 - Pentadeuterio- propene

$$K_H/K_D \approx 7.0$$

إن الحقائق الثلاثة سابقة الذكر تستبعد ميكانيكية تكوين أيون الكربونيوم (E_1) في تفاعلات الحذف التي تتبع الدرجة الثانية.

٤) إذا كانت عملية انتزاع HBr من المركب ميزو-١، ٢-ثنائي برومو-١، ٢-ثنائي فينيل إيثان ستتم بطريقة مضادة حسب الميكانيكية المقترحة، فإن المركب الأولفيني الناتج سيكون هو سس-ألفا برومو ستلبين، في حين إذا تم التفاعل على الأيزومر D أو L ، فإن الناتج الأولفيني سيكون هو ترانس-ألفا-برومو ستلبين، وفي الحقيقة فإن النتائج العملية لهذه التجربة، كانت مطابقة لما تم توقعه، وهذا يؤيد الميكانيكية المقترحة.

Br, Ph, Br, H, H, Ph → H, Br, C=C, Ph, Ph

cis

Ph, Br, Br, H, H, Ph   Br, Ph, Br, H, Ph, H → H, PH, C=C, Ph, Br

DL-Pair

trans

كذلك تم إثبات أن عملية الحذف تتم بطريقة مضادة، من دراسة تفاعل الحذف على المركبات المحتوية على رابطة مزدوج، مثل الأيزومرات سس وترانس للمركب HOOC-CH = CCl-COOH ، وهنا كان ناتج تفاعل الحذف مركب واحد هو HOOC-C ≡ C-COOH ، مع الأخذ في الاعتبار أن تفاعل المركب سس يكون أبطأ وتحت ظروف أصعب، خلافا لما يحدث في حالة المركب ترانس والذي يتفاعل بشكل أسرع وتحت ظروف أبسط.

$$\text{Cl(COOH)C=CH(COOH)} \xrightarrow[\text{easy}]{-\text{HCl}} \text{HOOC-C}\equiv\text{C-COOH} \xleftarrow[\text{difficult}]{-\text{HCl}} \text{Cl(COOH)C=CH(COOH)}$$

١٠-١-٣ ميكانيكية الحذف E_1CB : E_1cB Mechanism

كما رأينا سابقا في الميكانيكية E_1، تغادر المجموعة X^- أولا ، يليها تغادر H^+، أما في الميكانيكية E_2 فإن الذرتين تغادران في نفس الوقت.

وهنا نطرح احتمالية أخرى، وهي أن تغادر H^+ أولا، تليها تتم مغادرة X^-، وعليه فإن هذه الميكانيكية تتضمن خطوتين، كما هو موضح فيما يلي:

$$1)\quad \text{H-C-C-X} \overset{\text{Base}}{\rightleftharpoons} {}^{-}\ddot{\text{C}}\text{-C-X}$$

$$2)\quad {}^{-}\ddot{\text{C}}\text{-C-X} \longrightarrow \text{C=C}$$

وتعرف هذه بميكانيكية الكاربانيون (Carbanion mechanism) أو E_1cB Mechanism ، وذلك لأن الخطوة الأولى تتضمن تكون كاربانيون، ومن الدراسات الكيناتيكية وجد أن التفاعلات التي تسير بهذه الميكانيكية تتبع القانون ثنائي الجزيئية.

$$Rate = K [RX] [B:]$$

ومن الملاحظ أن هذه الميكانيكية ذات شبه كبير بالميكانيكية E_2 من ناحية الرتبة، وحركيا لا يمكن تمييز هذه الميكانيكية عن نظيرتها E_2 ، إلا عن طريق متابعة عملية التبادل النظيري (Isotopic exchange) بين المادة المتفاعلة والمذيب والتي يسببها وجود الخطوة العكسية لتكوين الكاربانيون، وهذه الخطوة غير موجودة في الميكانيكية E_2 .

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي، والذي يتضمن تفاعل حذف على المركب ٢-فينيل بروميد الإيثيل ($Ph - CH_2 - CH_2 - Br$)، وهنا يتوقع أن تعمل مجموعة الفينيل (-ph) على تحبيذ تكوين الكاربانيون، حيث يتوقع أن تزيد من حامضية ذرة الهيدروجين في الموقع بيتا، كما أنها تعمل على زيادة استقرار الكاربوكاتيون المتكون وذلك عن طريق الرنين.

ولدراسة عملية التبادل النظيري، تمت مفاعلة المركب السابق مع أيون الإيثوكسيد في EtOD كمذيب (EtOD هو الكحول الايثيلي المحتوى على الديبوتيريوم بدلا من الهيدروجين في مجموعة OH)، كما تم فصل المركب المتفاعل بعد نصف الزمن اللازم لتحويله إلى الأولفين، بهدف الكشف عما إذا كان يحتوي على الديوتيريوم أم لا، ومن نتائج الكشف وجد أن كلا من المادة المتفاعلة والأولفين الناتج لا يحتويان على الديوتيريوم، ويمكن توضيح هذا الافتراض بالمخطط الآتي:

$$EtO^- \curvearrowleft H - \underset{}{CH}(Ph) - CH_2Br \rightleftharpoons Ph - \ddot{C}H^- - CH_2Br \xrightarrow{Slow} Ph - CH = CH_2$$

$$Ph - CH(D) - CH_2Br$$

Not formed
(No D exchange)

إن عدم وجود الديوتيريوم في المواد المتفاعلة والناتجة، يؤكد أن التفاعل لا يسير عبر الميكانيكية E_1cB ، وهنا يجب أن ننوه إلى أن المركبات التي تتفاعل عبر هذه الميكانيكية قليلة، ومن أمثلتها المركبات ذات الصيغة X_2CH-CF_3 .

$$B: \curvearrowleft H - C(X_2) - CF_2 - F \rightleftharpoons X_2\bar{C} - CF_2 - F \longrightarrow X_2C{=}CF_2$$

X = Halogen

وفي هذا المثال فإن ذرات الهالوجين ذات الكهروسالبية العالية، تعمل على زيادة حمضية ذرة الهيدروجين في الوضع β ، كما أنها تعمل على زيادة استقرار الكاربانيون المتكون بعد فقد البروتون، ويأتي اسم هذه الميكانيكية بـ E1cB كون أن عملية حذف X^- تتم من القاعدة القرينة للمادة المتفاعلة (Elimination from conjugate base) .

١٠- ٢ التوجيه في تفاعلات الحذف: **Orientation of elimination**

في بعض الهاليدات العضوية يتواجد الهيدروجين بيتا على ذرة كربون واحدة وبالتالي فإن ناتج تفاعل الحذف يكون عبارة عن مركب واحد، وكمثال على ذلك المركب ٢-فينيل بروميد الإيثيل ($ph - CH_2 - CH_2 - Br$)، أي في مثل هذه الحالات لا يتوقع أن يتكون أكثر من ناتج واحد للحذف، وفي هذا المثال يكون الناتج هو الستايرين فقط، ولكن في أغلب المركبات الأخرى، والتي تحتوي على ذرات هيدروجين بيتا موزعة على أكثر من ذرة كربون، فمن الممكن تكون أكثر من ناتج، ومن الأمثلة على ذلك المركب ٢-بروموبيوتان، والذي عند معالجته بواسطة NaOEt/EtOH بهدف انتزاع HBr ، يعطي ناتجين كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_3\,CH_2 - \underset{}{\overset{\overset{\displaystyle Br}{|}}{C}}H - CH_3 \xrightarrow{NaOEt/EtOH} \underset{\substack{\text{2-buten} \\ 81\%}}{CH_3CH = CHCH_3} + \underset{\substack{\text{1-buten} \\ 19\%}}{CH_3CH_2 - CH = CH_2}$$

ومن هنا وضعت بعض القواعد التي تساعد في توقع الناتج الأساسي من تفاعلات الحذف ومنها ما يلي:

١) في حالة الميكانيكية E_1 حيث تتضمن الخطوة الأولى مغادرة المجموعة X^- قبل تكون الألكين، أي قبل تكون الرابطة المزدوجة، وعليه فإن توجيه تكون الرابطة المزدوجة يعتمد وبشكل كلي تقريبا على الاستقرارية النسبية للأولفينات الناتجة وهذا ما تفترضه قاعدة سايتزف (Sytzev's rule)، والتي تنص على أن (تتكون الرابطة المزدوجة من تفاعلات الحذف، في الموقع الذي يؤدي إلى الألكين الأكثر استبدالا)، وهنا يمكن أن نستعين بالمثال السابق، الذي يتضمن نزع HBr من بروميد البيوتيل الثانوي، حيث كان الناتج الأساسي هو المركب

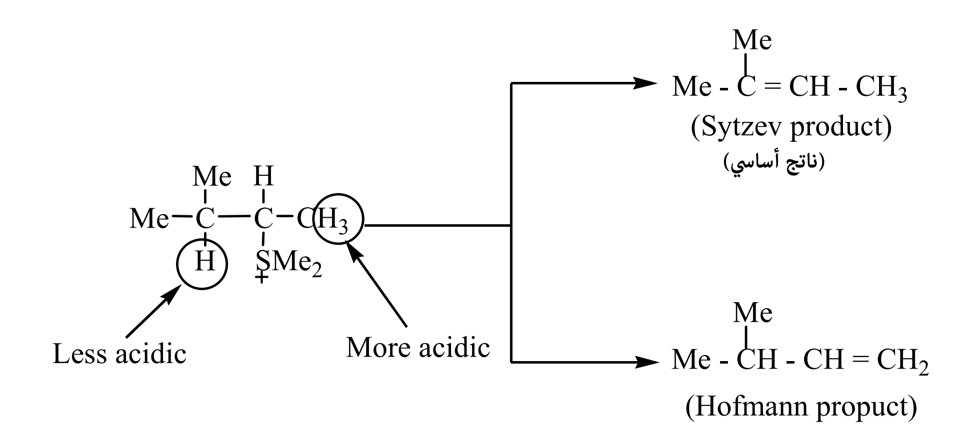
٢-بيوتين، أي أن قاعدة سايتزف تتنبأ بأن يكون الناتج الأساسي هو ذلك الألكين الذي يحتوي أكبر عدد ممكن من مجموعات الألكيل حول الرابطة المزدوجة (C=C).

٢) في حالة احتواء المادة المتفاعلة على رابطة مزدوجة C=C أو C=O موجودة أصلا في المركب، فإن الناتج الأساسي يكون هو المركب الذي يسمح بحدوث تبادل بين الروابط الموجودة أصلا والرابطة المتكونة بعد تفاعل الحذف.

٣) في حالة التفاعلات التي تسير بميكانيكية E_1cB ، فإن الناتج الأساسي يتكون من خلال المسار الذي يتم فيه انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الأكثر حامضية.

٤) في حالة المركبات الحلقية (Cyclic systems)، وفي التفاعلات التي تتبع الميكانيكية E_2 ، يتم انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الموجودة في وضع ترانس بالنسبة للمجموعة المغادرة، وهكذا يمكن توقع الناتج الأساسي، وتوقع مكان الرابطة المزدوجة الناتجة من تفاعل الحذف في هذا النوع من الأنظمة، خلافا للمركبات غير الحلقية (Acyclic systems)، والتي يحتمل فيها حدوث عمليات الدوران الحر (Free rotation) حول الرابطة المفردة.

أما في حالة المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة هيدروجين بيتا، فإن الذي يحدد توجيه تكون الرابطة المزدوجة هو الحمضية النسبية لهذه الذرات، ويشترط هنا أن تكون المجموعة المغادرة حاملة لشحنة موجبة (وبالتالي فهي تغادر على هيئة جزيئة متعادلة)، وكمثال على ذلك ($-\overset{+}{N}R_3$ و $-\overset{+}{S}R_2$)، وهنا وفي هذه الحالة، يقال أن التفاعل يتبع قاعدة هوفمان (Hofmann's rule)، والتي تنص على أن الرابطة المزدوجة تتكون عبر المسار الذي يعطي الأولفين الأقل استبدالا، وهذا متماشيا مع ما سبق ذكره حول الحمضية النسبية لذرات الهيدروجين بيتا.



١٠-٢-١ تكون ناتج سايتزف (الألكين الأكثر استبدالا):

عادة ما يتكون ناتج سايتزف في التفاعلات التي تسير بميكانيكية E_1 ، والتي تكون فيها الخطوة البطيئة هي خطوة تكوين الكربوكاتيون، وكما عرفنا سابقا أن تكون هذا الناتج يتفق مع تكون الألكين الأكثر استقرارا، والذي عادة ما يتواجد على هيئة مخلوط من الآيزومرين E و Z ، وعادة ما يرجح تكون الآيزومر الذي يحتوي على المجموعات الأكبر على الجانبين بشكل مضاد (Trans).

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}H}}-CH_3 \xrightarrow{KOEt/EtOH} \underset{\text{E-2-Pentene (51\%)}}{(CH_3CH_2)(H)C=C(H)(CH_3)} + \underset{\text{Z-2- pentene (18\%)}}{(CH_3CH_2)(H)C=C(CH_3)(H)}$$

$$+$$

$$\underset{\text{1-pentene (31\%)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2}$$

$$(Me)_3C\,CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-OTs \xrightarrow[70\,C^o]{AcOH} \underset{\text{E-4,4 - dimethyl - 2 - pentene (75\%)}}{\overset{(Me)_3C\quad\ \ H}{C=C}_{H\quad\ \ CH_3}} + \underset{\text{Z-4,4-dimethyl - 2 - pentene (1\%)}}{\overset{(Me)_3C\quad\ \ CH_3}{C=C}_{H\quad\ \ H}}$$

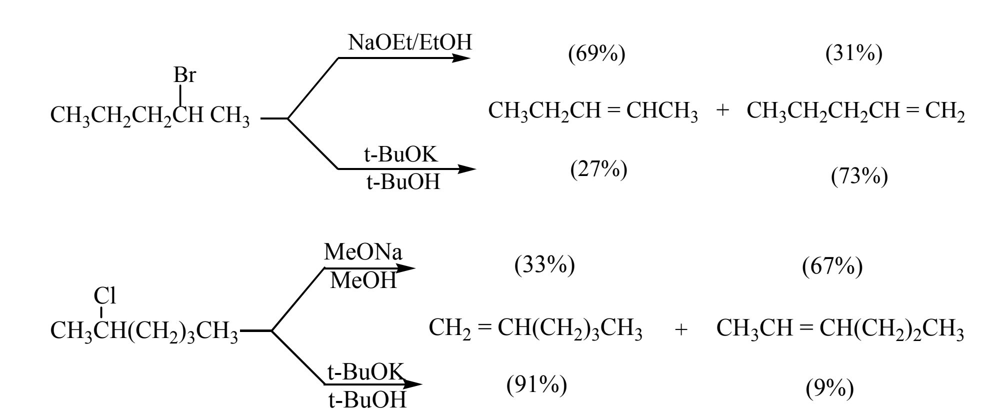
$$+\ \underset{\text{4,4-dimethyl - 1 - pentene (24\%)}}{(Me)_3\,C-CH_2-CH=CH_2}$$

١٠-٢-٢ تكوين ناتج هوفمان (الألكين الأقل استبدالا):

عادة ما يسود ناتج هوفمان، عندما تكون المجموعات المغادرة ذات حجم كبير كما في حالة أملاح الأمونيوم الرباعية، أو أملاح السلفونيوم.

$$\underset{\text{N,N,N-Trimethyl-2-butylammoniumhydroxide}}{CH_3-CH_2-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}(Me)_3\ \overline{O}H}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{1-Buten (95\%)}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{\text{2-Butene (5\%)}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

كذلك توجد العديد من العوامل الأخرى التي تساهم في تكوين الألكين الأقل استبدالا (ناتج هوفمان)، مثل التداخلات الفراغية، والتي تفضل تكون هذا الناتج ذو المزاحمة الفراغية الأقل، كما يوجد دليل آخر يدعم حقيقة تأثير العوامل الفراغية في التوجيه، وهذا الدليل يعتمد على تأثير حجم القاعدة، فالقواعد ذات الحجم الكبير تميل لتكوين الألكين الأقل استبدالا.



وكمثال يوضح التنافس بين ناتجي هوفمان وسايتزف في تفاعلات الحذف عبر المسار E_2 ، نأخذ تفاعل حذف هاليد الهيدروجين من المركب ٢- هاليدو هكسان بواسطة CH_3ONa/CH_3OH ، حيث كانت النتائج التجريبية كما يلي:

$$\text{2-Haledo hexane} \xrightarrow[E_2]{CH_3ONa/CH_3OH} \text{2-Hexene} + \text{1-Hexene}$$

X	نسبة المركب ٢ – هكسين %	نسبة المركب ١-هكسين %
I	81	19
Br	72	28
Cl	67	33
F	30	70

ومن هذه النتائج نلاحظ زيادة شبه تدريجية في نسبة الألكين الأقل استبدالا (ناتج هوفمان)، يقابلها نقص تدريجي في ناتج سايتزف، وذلك بالانتقال من I إلى F ، ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن الزيادة في السالبية لذرة الهالوجين، تزيد من حامضية ذرة الهيدروجين بيتا، وهذه الزيادة في الحامضية تكون مؤثرة بشكل أكبر على ذرات

الهيدروجين بيتا الطرفية، نظرا لعدم وجود مجموعات الكيل تعمل على تعويض النقص الإلكتروني الناتج من تأثير الهالوجين، وبالتالي فإن انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الطرفية يكون مفضلا بشكل أكبر، مما يؤدي إلى زيادة نسبة ناتج هوفمان.

١٠- ٣ الانتزاع مقابل الاستبدال: Elimination versus substitution

تترافق تفاعلات الحذف عادة مع تفاعلات الاستبدال، حيث أن كلا التفاعلين ينتج من هجوم بواسطة نفس الكاشف النيوكليوفيلي، فهجوم هذا النيوكليوفيل على ذرة الكربون يؤدي إلى تفاعل استبدال، في حين الهجوم على ذرة الهيدروجين يؤدي إلى تفاعل انتزاع أو حذف.

E_2 V_S S_N2 $\qquad$ E_1 V_S S_N1

إن مشكلة التنافس بين التفاعلات التي تؤدي إلى نواتج مختلفة تعتبر من أكبر المشاكل في عمليات التخليق العضوي، ومن أمثلة هذه المشاكل هو التنافس بين تفاعلات الحذف والاستبدال، وهذان التفاعلان متصلان بشكل كبير من الناحية الميكانيكية، إلا أنهما يعطيان نواتج مختلفة كليا.

اتجه الباحثون إلى دراسة ظروف التفاعل المختلفة، بهدف معرفة العوامل التي تؤدي إلى تحبيذ مسار عن آخر، مما يعطي نوعا من السيطرة في اختيار التفاعل المرغوب، ومن هذه العوامل التي تمت دراستها تركيب المادة المتفاعلة، تأثير القاعدة، تأثير المجموعة المغادرة وتأثير درجة الحرارة وعوامل أخرى.

١٠-٣-١: تأثير تركيب المادة المتفاعلة: **Effect of substrate structure**

عادة ما تقل نسبة ناتج الاستبدال وتزيد نسبة ناتج الحذف، بزيادة التفرع في الجزيئة، سواء كان هذا التفرع على ذرة الكربون α أو β ، ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن اقتراب الينولكوفيل من ذرة الهيدروجين (لإعطاء ناتج حذف) يكون أقل تأثرا بزيادة المزاحمة الفراغية، في حين أن اقتراب النيولكوفيل من ذرة الكربون (لإعطاء ناتج الاستبدال) يتأثر بشكل بكير بهذه المزاحمة، وفيما يلي مثال يوضح زيادة نسبة ناتج الحذف مع زيادة التفرع.

نسبة الألكين % (ناتج الحذف)	المادة المتفاعلة
٠,٩	CH_3CH_2Br
٨٠,٣	$(CH_3)_2CHBr$
٩٧,٠	$(CH_3)_3C-Br$

أيضا يمكن توضيح تأثير العامل الفراغي المتمثل في زيادة التفرعات والمزاحمة الفراغية، على التنافس بين تفاعلات الحذف والاستبدال، من خلال المثالين التاليين، حيث نلاحظ منهما أن زيادة التفرعات في الجزيئة تؤدي إلى زيادة نسبة ناتج الحذف.

$$C_2H_5\overset{+}{S}(CH_3)_2\ \overline{Br} \xrightarrow{NaOEt/EtOH} CH_2=CH_2 + C_2H_5OC_2H_5$$

Ethyldimethyl sulphonium bromid (12%) (88%)

$$(CH_3)_2CH\overset{+}{S}(CH_3)_2\ \overline{Br} \xrightarrow{NaOEt/EtOH} CH_2=CHCH_3 + (CH_3)_2CHOC_2H_5$$

Isopropyldimethyl sulphonium bromide (61%) (39%)

ومن ناحية أخرى، يجب أن لا ننسى أن زيادة التفرعات على ذرة الكربون α، قد تؤدي في بعض الحالات إلى زيادة في عدد ذرات الهيدروجين β الممكن انتزاعها، والمهيئة للهجوم بواسطة القاعدة، مما يؤدي إلى زيادة في احتمالات تكون الناتج الألكين.

١٠-٣-٢ تأثير القاعدة المهاجمة: **Effect of the attacking base**

عمليا يمكن زيادة أو تقليل نسبة تفاعل الحذف/استبدال (E/SN) بواسطة تغيير طبيعة وتركيز القاعدة المستعملة، فإذا كانت القاعدة المستخدمة ضعيفة (من ناحية القاعدية)، ولكنها قوية من ناحية النيوكليوفيلية تجاه ذرة الكربون مثل (phS^-)، فإن التفاعل هنا سيميل إلى مسار الاستبدال أكثر من ميله تجاه تفاعل الحذف، ومن هنا نستطيع القول أن زيادة القاعدية تزيد نسبة تفاعل الحذف، في حين أن زيادة قوة النيوكلوفيل كباحث عن النواة تزيد من نسبة تفاعل الاستبدال لذلك فمن المتعارف عليه استخدام تراكيز عالية من قواعد قوية لتحويل هاليدات الألكيل إلى الكينات، أي جعل التفاعل يسير عبر مسار حذف، ومن الأمثلة التي توضح ذلك، مقارنة تفاعل بروميد الأيزوبروبيل مع الإيثانول، في وجود وفي عدم وجود NaOEt .

$$CH_3-\underset{|}{\overset{Br}{C}}H-CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{(3\%)}{CH_3-CH=CH_3} + \underset{(97\%)}{(CH_3)_2CHOC_2H_5}$$

$$CH_3-\underset{|}{\overset{Br}{C}}H-CH_3 \xrightarrow[EtOH]{NaOEt} \underset{(79\%)}{CH_3-CH=CH_2} + \underset{(21\%)}{(CH_3)_2CHOC_2H_5}$$

نلاحظ في التفاعل الأول أن قاعدية الكاشف ضعيفة، وبالتالي كان الناتج الأساسي هو ناتج استبدال، إما في التفاعل الثاني فإن القاعدة المستخدمة هي الإيثوكسيد، والتي تعتبر ذات خواص قاعدية قوية، فيمكنها عبر هذه الخواص العمل على نزع بروتون من الجزيئة المتفاعلة، مما يرجح تفاعل الحذف.

ومن الأمثلة الأخرى التي توضح دور الكاشف، وتأثير خواصه القاعدية والنيوكليوفيلية، هو التفاعل الآتي:

$$(CH_3)_2CHCHBrCH_3 \xrightarrow{Cl^-/acetone} (CH_3)_2CHCHClCH_3\ (52\%) + \underbrace{(CH_3)_2C=CHCH_3 + (CH_3)_2CHCH=CH_2}_{(48\%)}$$

$$(CH_3)_2CHCHBrCH_3 \xrightarrow[acetone]{CH_3CO_2^-} (CH_3)_2CHCH(OOCCH_3)CH_3\ (11\%) + \underbrace{(CH_3)_2C=CHCH_3 + (CH_3)_2CHCH=CH_2}_{(89\%)}$$

١٠-٣-٣: تأثير المذيب أو الوسط: Effect of medium or solvent

من التجارب العملية، وجد وبشكل عام أن زيادة قطبية المذيب تزيد من نسبة ناتج الاستبدال، والعكس صحيح، أي أن تقليل القطبية يزيد من نسبة ناتج الحذف.

١٠-٣-٤: تأثير المجموعة المغادرة: Effect of leaving group

في حالة تفاعلات الدرجة الأولى، وجد أن المجموعة المغادرة لا تلعب دورا مهما في المنافسة بين تفاعلات الاستبدال والحذف، أما في تفاعلات الدرجة الثانية، فيكون تأثير المجموعة المغادرة ضعيفا، حيث لوحظت زيادة طفيفة في ناتج الحذف

عند الانتقال من اليود إلى الفلور، كذلك فإن المجموعات المغادرة الحاملة لشحنة موجبة قبل مغادرة الجزيئة مثل $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{N}H_3$, $-\overset{+}{O}H_2$ ، تزيد من ناتج الحذف.

١٠-٣-٥: تأثير درجة الحرارة: **Effect of Temperature**

إن تفاعل الحذف يتضمن كسر الرابطة C–H بالإضافة لكسر الرابطة C–X ، في حين أن تفاعل الاستبدال لا يتضمن إلا كسر الرابطة C–X فقط، وبالتالي يتوقع أن تكون طاقة تنشيط تفاعلات الحذف أعلى من طاقة تنشيط تفاعلات الاستبدال، وهذا ما تم إثباته عمليا، ومما سبق يمكن أن نستنتج أن كلا التفاعلين تحدث له عملية تنشيط بزيادة درجة الحرارة، ولكن عملية التنشيط أو التحفيز هذه تكون أكبر لتفاعلات الحذف، وعمليا وجد أن هذا صحيح، سواء كان مسار التفاعل هو $E_1\text{-}S_N1$ أو $E_2\text{-}S_N2$ ، وهذا ما يفسر ارتفاع نسبة الناتج الألكيني (ناتج الحذف) عند إجراء التفاعل في درجات حرارة مرتفعة.

$$CH_3CH(Br)CH_3 + 60\%EtOH \rightarrow CH_2=CH-CH_3 + (CH_3)_2CHOC_2H_5$$

Temperature	$CH_2=CH-CH_3$	$(CH_3)_2CHOC_2H_5$
$45C^0$	(54%)	(46%)
$100C^0$	(64%)	(36%)

$$(CH_3)_3CCl + EtOH \rightarrow CH_2=C(CH_3)_2 + (CH_3)_3COC_2H_5$$

Temperature	$CH_2=C(CH_3)_2$	$(CH_3)_3COC_2H_5$
$25C^0$	(17%)	(83%)
$65C^0$	(36%)	(64%)

كما هو ملاحظ من أغلب الأمثلة السابقة في هذا الفصل، أنها تتضمن تفاعلات حذف تؤدي إلى تكوين الكينات، وإن معظم هذه الأمثلة كانت تتضمن انتزاع هاليد هيدروجين من المادة المتفاعلة، وفي الحقيقة يمكن أن تحضر الألكينات ليس فقط من انتزاع هاليد الهيدروجين، بل هناك العديد من الطرق التي تتضمن انتزاع جزيئات أخرى، وهنا يكمن التطبيق العملي لهذا النوع من التفاعلات، وفيما يلي سنتعرض ولو بشكل مختصر إلى بعض أنواع هذه التفاعلات.

١٠-٤ انتزاع الهالوجين: **Dehalogenation**

يمكن أن يتم انتزاع الهالوجين (X_2) من المادة المتفاعلة عن طريق معالجتها بأيون اليوديد (I^-) ، وهنا يجب أن تكون المادة المتفاعلة من النوع ثنائي الهاليد المتجاور، ويتم هذا التفاعل عبر مسار E_2 ، وتماشيا مع الحقيقة سابقة الذكر يمكن تحضير الهكسين الحلقي بمعالجة المركب ١، ٢-ثنائي برومو سيكلوهكسان بواسطة يوديد البوتاسيوم، في حين أن معالجة المركب السابق ثنائي الهالوجين بواسطة قاعدة قوية، سيؤدي إلى تكون الدايين المقابل نتيجة انتزاع جزيئتين HBr.

Br, Br — KI / CH_3OH →

1,2-dibromocycloexane　　　Cyclohexe

أما إذا أجري نفس التفاعل السابق على مركب الكيني ثنائي الهالوجين مثل ٢، ٣-ثنائي كلوروبروبين، فإن الناتج هنا سيكون الألين (Allene) المقابل، ويمكن أن يستخدم الخارصين بدلا من أيون اليوديد في تفاعلات حذف الهالوجين، وتعتبر هاتان المدتان هما الأكثر استخداما في هذا النوع من التفاعلات.

$$CH_2 = \overset{\overset{\Large Cl}{|}}{C}CH_2Cl \;+\; Zn \xrightarrow{EtOH} CH_2 = C = CH_2$$

2,3-dichloropropene — 1,2 - propadiene (Allene)

ولا يفوتنا هنا أن ننوه إلى إستغلال هذا التفاعل في تنقية وفصل الألكينات، فمعظم المركبات ثنائية البروميد مواد صلبة، ويمكن تنقيتها باعتماد طريقة البلورة، ومن هنا يمكن تحويل الألكين المراد تنقيته إلى ثنائي البروميد، ومن ثم بلورته وفصله، ثم يعاد إلى الألكين الأصلي عن طريق إجراء تفاعل حذف يتضمن نزع Br_2 ، ومن التطبيقات المهمة لهذه العليمة، استعمالها في تنقية الكولسترول المستخلص من حصوات المرارة، كما هو موضح بالمعادلة الآتية:

Br_2/AcOH — Zn / ACOH

HO — OH, Br, Br — HO

Cholistrol (crude)
m.p≈141 - 146C°

Cholistrol (pure)
m.p = 149-150C°

كذلك ومن ضمن الأمثلة، عملية فصل وتنقية السيكلوهكسين من السيكلوهكسان، واللذين لهما درجات غليان متقاربة جدا مما يصعب عملية فصلهما عن طريق التقطير، وهنا يمكن تحويل السيكلوهكسين إلى ١، ٢- ثنائي بروموسيكلوهكسان، والذي يمكن فصله بسهولة عن السيكلوهكسان لكونه مادة صلبة، ومن ثم يمكن إجراء تفاعل حذف لذرتي البروم ليتكون السيكلوهكسين مرة أخرى.

يصعب فصلهما

$$\text{cyclohexane} \xrightarrow{Br_2}$$

يمكن فصلهما

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow{Br_2} \text{1,2-dibromocyclohexane (Br, Br)}$$

$$\text{1,2-dibromocyclohexane (Br, Br)} \xrightarrow[EtOH]{Zn} \text{cyclohexene}$$

١٠-٥ انتزاع هاليد الهيدروجين: **Dehydrohalogenation**

تعتبر التفاعلات التي تتضمن انتزاع هاليد الهيدروجين من أقدم التفاعلات التي عرفت لتحضير الألكينات، كما يستخدم هذا النوع من التفاعلات في العديد من عمليات التخليق العضوي رغم تضاءل فائدتها نتيجة التفاعلات المنافسة، وعادة ما يجري تفاعل انتزاع هاليد الهيدروجين باستخدام قواعد الألكوكسيد، وعند درجات حرارة مرتفعة نسبيا، بهدف تحبيذ مسار الانتزاع ثنائي الجزيئية، كذلك تم استخدام الأمينات ذات القاعدية المنخفضة، والتي تؤدي إلى تقليل التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها، وإليك بعض الأمثلة لتفاعلات حذف هاليد الهيدروجين باستخدام كواشف مختلفة.

$$CH_3(CH_2)_6CH_2Br \quad + \quad t\text{-}BuOK \xrightarrow[\Delta]{t\text{-}BuOH} CH_3(CH_2)_5\,CH = CH_2$$

1-Bromooctane 1-octane

$$\text{1-Bromo-1-cyclohexyl-cyclohexane} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Toluene}} \text{1-Cyclohexyl-cyclohexene}$$

1-Bromo-1-cyclohexyl - cyclohexane

1-Cyclohexyl - cyclohexene

$$CH_3CH_2CH_2CH(Br)CH_2CH_2CH_3 + \text{quinoline} \longrightarrow CH_3CH_2CH = CHCH_2CH_2CH_3$$

4-Bromoheptane　quinoline　3-Heptene

١٠-٦ الحذف المصاحب لفقد مجموعة كربوكسيل:

Decarboxylative elimination

إن أملاح الأحماض والأحماض المحتوية على ذرة هالوجين في الوضع بيتا (β-Haloacids)، يمكن أن تستجيب لتفاعلات حذف الهالوجين مع حذف مجموعة الكربوكسيل، وهنا يمكن القول أن هذا التفاعل يتم فيه فقد CO_2 ، بدلا من فقد H^+ في تفاعلات الحذف العادية.

$$Br-CH_2-C(CH_3)_2-COOH \xrightarrow{Na_2CO_3} Br-CH_2-C(CH_3)_2-COO^- \longrightarrow CH_2=C(CH_3)_2 + Br^- + CO_2$$

١٠-٧ انتزاع هوفمان: **Hofmann elimination**

كما ذكرنا سابقا في بداية هذا الفصل (راجع البند١٠-٢-٢)، يجرى هذا التفاعل على هيدروكسيدات الكيل الأمونيوم الرباعية، ويتكون منه الألكين الأقل استبدالا (ناتج هوفمان)، ويمكن الحصول على أملاح الأمونيوم بمعالجة هاليدات الأمونيوم الرباعية بواسطة أوكسيد الفضة في محلول مائي.

$$2\ RCH_3\underset{}{C}H(CH_3)\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \overset{-}{Cl} + Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2\ RCH_2CH(CH_3)-\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \overset{-}{OH} + 2\ AgCl\downarrow$$

$$RCH_2-CH(CH_3)-\overset{+}{N}(CH_3)_3\ \overset{-}{OH} \xrightarrow{\Delta} \underset{(\approx \%5)}{RCH=CH-CH_3} + \underset{(\approx \%95)}{R-CH_2-CH=CH_2}$$

ومن ضمن التطبيقات الهامة لهذا النوع من التفاعلات هو الذي قام به ولستاتر في تفاعل تخليق السيكلوأوكتاتترين.

$CH_3N:$ (bicyclic ketone, =O) $\xrightarrow[(H)]{Na/EtOH}$ $CH_3N:$ (bicyclic, OH) $\xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4/AcOH}$ $CH_3N:$ (bicyclic alkene) $\xrightarrow{CH_3I}$

$(CH_3)_2\overset{+}{N}$ (bicyclic) I^- $\xrightarrow[(2)\ \Delta]{(1)\ Ag_2O/H_2O}$ $N(CH_3)_2$-cyclooctadiene $\xrightarrow{CH_3I}$ $\overset{+}{N}(CH_3)_3\ I^-$-cyclooctadiene $\xrightarrow[(2)\ \Delta]{(1)\ Ag_2O/H_2O}$

$$\text{Br}_2/\text{CHCl}_3 \qquad (\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H},\ -\text{HBr} \qquad \text{CH}_3\text{I}$$

$$\xrightarrow[(2)\ \Delta]{(1)\ \text{Ag}_2\text{O.H}_2\text{O}} \quad + \ 2\,(\text{CH}_3)_3\text{N} \ + \ 2\,\text{H}_2\text{O}$$

١٠-٨ الانتزاع الحراري: **Pyrolytic elimination**

توجد العديد من تفاعلات الانتزاع التي تكون فيها المجموعة المغادرة والقاعدة موجودة في نفس الجزيئة، ومن أمثلة هذه الجزيئات هي الاسترات وأكاسيد الأمينات، وعادة ما يتم تفاعل الحذف من هذا النوع بتأثر الحرارة، مثلما يحدث في تفاعل كوب (Cope elimination)، وتحلل الأسيتات (Acetate pyrolysis)، ويجري التفاعل بتسخين الإستر (عادة أسيتات) الذي يحتوي على ذرة هيدروجين بيتا في الجزء الكحولي منه، إلى درجة حرارة تتراوح من ٣٠٠ إلى ٦٠٠ درجة مئوية فتحدث عملية تحلل حراري تكون نواتجها عبارة عن الكين وحمض كربوكسيلي والميكانيكية المقترحة لتحلل الأسيتان وتفاعل كوب تعرف بالميكانيكية E_i أي تفاعل حذف داخلي (Internal elimination)، وهي تتضمن تكون حالة انتقالية حلقية، رباعية أو خماسية أو سداسية، كما هي موضحة في الأمثلة القادمة:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{\approx 500C^o} CH_3CH_2CH = CH_2 + CH_3COOH$$

$$CH_3(CH_2)_4OCOCH_3 \xrightarrow{\approx 460C^o} CH_3CH_2CH_2CH = CH_2 + CH_3COOH$$

١٠-٩ الحذف المصاحب لفقد مجموعة أروماتية: Dearylation

من ضمن عمليات الحذف أو الانتزاع التي يجب ذكرها، هي عملية فقد مجموعة أروماتية، أو ما يعرف بعملية (Dearylation)، والتي تتضمن خروج مجموعة أروماتية من المركب الأصلي، وذلك بتأثير قاعدة أو حمض، أو بتأثير الحرارة، كما هو موضح في المثال التالي:

$N_2H_4.H_2O$

(I)

$-H_2O$

$\ddot{N}H_2NH_2$

(II)

(III)

نلاحظ من المثال السابق، أن المركب II الناتج من عملية حولقة (Cyclation) للمركب I ، يمكن أن يفقد مجموعة أروماتية بتأثير القاعدة القوية البيريدين، ينتج المركب III المحتوى على رابطة مزدوجة جديدة نتيجة لتفاعل الحذف، وكمثال آخر ما يحدث في التفاعل الآتي، حيث يتم حذف مجموعة البيرازول من مشتق الأوكزيم (II) وذلك بتأثير البيريدين مما يؤدى إلى تكون مشتق الأوكزيم (III) والمحتوى على رابطة مزدوجة نتيجة لتفاعل الحذف.

$NH_2OH.HCl$

(I) (II) (III)

Δ

معجم المصطلحات العلمية

β – strain	التوتر بيتا
σ – complex	المعقد سيجما
β – dicarbonylcompounds	المركبات ثنائية الكبونيل في الموقع β

A

Acetate pyrolysis	التحلل الحراري للأسيتات
Acidic catalyst	حفاز حامضي
Acidification	تحميض الوسط
Acidity	حمضية
Acyclic compound	مركب غير حلقي
Acylation	أسيلة
Acylium ion	أيون الأسيليوم $(R-\overset{+}{C}O)$
Aionic Intermediate	مركب وسطى أيوني
Aldol condensation	تكاثف ألدول
Alkalinity	قاعدية
Alkylation	ألكلة
Allylic chift	إزاحة الموقع الأليلي
β – amino alcohols	الكحولات المحتوية على مجموعة أمين β
Ammonolysis	التحلل اللأمونيومي
Anty-addition	إضافة مضادة
Aprotic solvents	مذيب لا بروتوني
Aromaticity	الاروماتية

Aryne intermediate	مركب الاراين الوسطي
Asymmetric center	مركز عدم تماثل
Attacking base	القاعدة المهاجمة
Azocompound	مركب آزو

B

Backsid attack	مهاجمة من جهة مضادة
Benzoin condensation	تكاثف بنزوين
Bimolecilar Mechanism	ميكانيكية ثنائية الجزيئية

C

Cannizzaro reaction	تفاعل كانيزارو
Carbanion	أيون كربون سالب
Carbenes	الكاربينات
Carbonic nucleophils	نيوكليوفيلات كربونية
Carbonium	أيون كربوني موجب
Charge distribution	توزيع الشحنة
Chemical indicators	دليل كيميائي
Chlorination	كلورة
Claisen condensation	تكاثف كلايزن
Claisen-schmidt reaction	تفاعل كلايزن- شمدت
Competitive reactions	تفاعلات متنافسة
Complexing	تكوين مركب تناسقي
Conjugated dienes	الدايينات المتبادلة
Conjugation	تبادل
Cope elimination	تفاعل حذف كوب

Crossed claisen condensation	تكاثف كلايزن المتصالب
Cyclation	حولقة (تكوين حلقة)
Cyclic addition mechanism	ميكانيكية الإضافة الحلقية
Cyclic compound	مركب حلقي
Cyclopromonium ion	أيون البروم الحلقي
Dearylation	حذف مجموعة أروماتية

D

Debye	الديباي (وحدة قياس محصلة العزم القطبي)
Decarboxylation	نزع مجموعة الكروبوكسيل
Dehalogenation	تفاعل نزع الهالوجين
Dehydrohalogenation	تفاعل نزع هاليد الهيدروجين
Delocalized electrons	إلكترونات غير متوضعة
Desulphonation	نزع مجموعة السفلونيل
Diazonium salt	ملح الدايازونيوم $(PhN_2^+X^-)$
Diels-Alder readtion	تفاعل ديلز-آلدر
Dipol moment	عزم ثنائي القطب
Divalent element	عنصر ثنائي التكافؤ
Donating group	مجموعة دافعة للإلكترونات

E

Electron withdrawing group	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Electronegativity	الكهروسالبية
Electrophil	باحث عن الإلكترونات
Elimination redaction	تفاعل حذف
Enamine	مركب الاينامين

Equlibrium	اتزان
Excitation energy	طاقة الإثارة
Excited state	الحالة المثارة

F

Field effect	تأثير المجال
Fourth order reaction	تفاعل ذو مرتبة رابعة
Free energy	الطاقة الحرة
Free Rotation	الدوران الحر
Fuming acid	حمض مدخن

G

Gabriel reaction	تفاعل جبريل
Geometry	فراغي
Grignard compund	مركبات جرينياراد
Grignard reaction	تفاعل جرينيارد

H

Halogenation	هلجنة
Hammett equation	معادلة هامت
Hybridization	التهجين
Hydrazones	الهيدرازونات
Hydrogen bonding	الترابط الهيدروجيني
Hydrolysis	تحل مائي
Hyperconjugation	الترافق الفوقي
Inductive	حثي

I

Inhibition of reaction	تثبيط التفاعل
Intermediates	مركبات وسطية
Intermolecular forces	القوى بين الجزيئات
Internal elimination reaction	تفاعل حذف داخلي
Intramolecular forces	القوى داخل الجزيئة
Inversion of configuration	انقلاب في الهيئة الفراغية
Ion-pairs	زوج من الأيونات
Isotope effect	تأثير النظير

L

Leaving group	مجموعة مغادرة

M

Medium	الوسط
Meerwien ponndorf readtion	تفاعل مروين بندورف
Meisenheimer compounds	مركبات ميشنهيمر
Meso structure	التركيب ميزو
Micheal reaction	تفاعل مايكل
Misibility	الإمتزاج

N

Nighaboring group effect	تأثير المجموعة المجاورة
Nitration	نيترة
Nitrenes	النيترينات
Nitronium ion	أيون النيترونيوم (NO_2^+)

Nitrosonium ion	أيون النيتروزونيوم (NO^+)
Nitrozation	نترزة
Nucleophil	باحث عن النواة

O

Osazone reaction	تفاعل الاوسازون
Oxidation reaductions readtion	تفاعل أكسدة اختزال
Oximes	الأوكزيمات

P

Parallel electrons	إلكترونات مزدوجة
Perkin reaction	تفاعل بيركن
Planer triangular	مثلث مستوى
Polarity	القطبية
Primary isotope effect	تأثير نظيري أولي
Promotion of electrone	ارتقاء إلكترون
Protic solvents	مذيب بروتوني
Protonation	برتنة
Pyrolytic elimination	الحذف بتأثير الحرارة

Q

Qualitative	كمي

R

Racemization	رسيمة (تكوين مخلوط راسيمي)
Racimic Mixture	مخلوط راسيمي
Rate constant	ثابت المعدل

Rate determining step	الخطوة المحددة للسرعة
Reaction conditions	ظروف التفاعل
Reactivity	الفعالية
Rearrangement	إعادة الترتيب
Regiospecificity	تخصصية فراغية
Resonance	رنين
Retention of configuration	احتفاظ بالهيئة الفراغية
Retinol	الريتينول (فيتامين A)

S

Schiff bases	قواعد شيف
Secondary kinetic isotope effect	تأثير نظيري ثانوي
Severty of conditions	شدة الظروف
Side chain	سلسلة جانبية (أو تفرع)
Solubility	الذائبية
Solvent	المذيب
Solvolysis	التحلل بالمذيب (التفاعل مع المذيب)
Steam distillation	تقطير بخاري
Stereospecific reaction	تفاعل نوعي فراغيا
Steric hindrance	مزاحمة فراغية
Steroselective reaction	تفاعل إنتقائي فراغيا
Study state	الحالة الثابتة
Substrate	المادة المتفاعلة
Substrate structure	تركيب المادة المتفاعلة
Sulphonation	سلفنة

Syn-addition	إضافة من نفس الجهة

T

Target compound	المركب الهدف
Tautomerism	نزوح بروتوني
Tautomers	متشابهات بالنزوح البروتوني
Temperature	درجة الحرارة
Tetrahedral	رباعي الأوجه
Titration	معايرة
Trapping	اصطياد
Triple Bond	رابطة ثلاثية

U

Unpaired electrons	إلكترونات غير مزدوجة
Unsubstituted	غير مستبدل (لا تحتوي على مستبدلات)

Z

Zero-point energy	طاقة نقطة الصفر

المراجــع

أولا: المراجع العربية:

١: الكيمياء العضوية، ستانلي هـ.باين، جيمس ب، هندريكسن، دونالـد ج. كـرام، جـورج س. هامونـد، (الطبعة السادسة الدار الدولية للإستشار الثقافي (٢٠٠١ مصر).

٢: ت. جراهام سولومنز، ترجمة عادل جرار، الكيمياء العضوية، (الطبعة الثانية، مركـز الكتـاب الأردني-١٩٩٠م).

٣: حسن الحازمي ومحمد الحسن، الكيمياء العضوية (مكتبة الخريجي- الرياض ١٤٠٨هـ).

٤: باسم هاشم الصدر، حركيات وآليات التفاعلات العضـوية، منشـورات جامعـة نـاصر (الطبعـة الأولى ١٩٩٧).

٥: عبد المجيد محمد الدباغ، حركية التفاعلات الكيميائية، منشورات جامعة الموصل.

ثانيا: المراجع الأجنبية:

١: Wade,L.G., Organic chemistry (fourth edition, Prentice Hall USA 1999)

٢: Peter Sykes, Aguidebook to mechanism in organic chemistry (fourth edithion, Longman 1975)

٣: Brown, W. H., Introduction to Organic Chemistry (second edition, Willard Grant Press, USA, 1978).

٤: Handrickson, J, B., Cram, D.J., and Hammond, G.S., Organic Chemistry (third edition, McGrow - Hill, Kogakusha Ltd.,1970).

٥: Finar. I. L., Organic Chemistry (sixth edition, Longman, London and New Yourk, 1973).

٦: Morrison, R. T. and Boyd, R.N.,Organic Chemistry (thierd edithin, Allyn and Bacon Inc., USA,1973).

٧: Streitwiser, A. Jr. and Heathcock, C., Introduction to Organic Chemistry (second edition , MacMillan Publishing Co. Inc., USA, 1981)

٨: Wingrove, A. S. and caret, R.L. Organic Chemistry (thirt edition, Harger and Row,1981).

٩: Youssef. A. S. A, Marzouk, M. I, Madkour. H. M. F, El-Soll. A. M. A, El-Hashash. M. A. Can. J. Chem. 83.521-259. (2005)

١٠: Youssef. A. S. A, Marzouk, M. I, Madkour. H. M. F, El-Soll. A. M. A, El-Hashash. M. A. Can. J. Chem. 83.521-259. (2005)

١١: Philip S. Bailey, Jr. and Christina A. Baily, Organic chemistry (Second Edition Allyn and Bacon Inc., USA, 1981).

١٢: Graham. T. W. Solomons, Craig B. Fryhle., Organic Chemistry (seventh edition, John Wiley & Sons. Inc., USA 2000).

توضع هذه الصفحة في خلفية الكتاب

ميكانيكيات التفاعلات العضوية

إن معظم التفاعلات العضوية تتم على عدة خطوات، كذلك فان هذه التفاعلات غالبا ما تعطي أكثر من ناتج، ويعتمد تركيب هذه النواتج ونسبة تكونها على تركيب المواد المتفاعلة وظروف التفاعل المختلفة.

إن تفاعل مجموعة وظيفة معينة في عدة مركبات مع نفس الكاشف، عادة ما يتم بنفس الطريقة، مع الأخذ في الاعتبار تأثير تركيب باقي الجزيئية على فاعليتها ومسار أو ميكانيكية تفاعلها.

إن دراسة ميكانيكيات التفاعلات تأهلنا لتوقع نواتج التفاعلات الجديدة، وتفسير تكون بعض النواتج غير المتوقعة للعديد من التفاعلات، كذلك ومن جهة أخرى فإن هذا النوع من الدراسات يساعد في الوصول إلى نوع من السيطرة (Controlling) على التفاعل، بحيث يوجه لإعطاء نواتج معينة.

إن دراسة ميكانيكية تفاعل ما تعنى إيجاد حقائق تأمن وضع صورة كاملة عن الجزيئات المشاركة في التفاعل، وهذا قلما يتحقق، لأن أغلب التجارب العملية التي تستخدم في هذا النوع من الدراسات تعطى نتائج دلالية غير جازمة (*Indicative rather than Conclusive*).

إن مجموعة من التجارب العملية قد تؤدي إلى استبعاد ميكانيكية معينة، والتي من المحتمل أن تكون ممكنة تحت ضوء بعض التجارب الأخرى، ولهذا فإن ميكانيكات التفاعلات العضوية تبقي مفتوحة للاجتهادات، ووجهات النظر المبنية على حقائق علمية، مادامت هذه الاجتهادات تعطى تنبؤات منطقية عن خطوات التفاعل ونهايته وتكوين النواتج.